

SÉRIE A, N° 1142

N° D'ORDRE :

2000

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Charles PRÉVOST

Ancien Elève de l'École Normale Supérieure,
Agrégré de l'Université.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DES CARBURES ÉRYTHRÉ-
NIQUES, LEUR ALLURE CONSIDÉRÉE DU POINT DE
VUE DE LA TRANSPOSITION ALLYL-SYNIONIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1928** devant la Commission d'examen.

MM. R. LESPIEAU *Président.*

JOB
E. BLOCH } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A, N° 1142

N° D'ORDRE :

2000

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Charles PRÉVOST

Ancien Elève de l'Ecole Normale Supérieure,
Agrégré de l'Université.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DES CARBURES ÉRYTHRÉ-
NIQUES, LEUR ALLURE CONSIDÉRÉE DU POINT DE
VUE DE LA TRANSPOSITION ALLYL-SYNIONIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **JUIN 1928** devant la Commission d'examen.

MM. R. LESPIEAU *Président.*

JOB } *Examineurs.*
E. BLOCH }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..	{	P. PUISEUX.	H. LEBESGUE.
		V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	G. SAGNAC.

Professeurs	{	EMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale
		E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT....	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie minérale
		EMILE BOREL	Calcul des probabilités et phys. mathém
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie
		CHARLES FABRY....	Physique.
		CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
		R. LESPIEAU	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD....	Botanique.
		P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		P. WINTREBERT....	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
		G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. JOB.....	Chimie générale.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géographie physique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
N.....	Chimie appliquée.		



E. HÉROUARD..	Zoologie.	E. DARMOIS.....	Physique.
E. PECHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER.....	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
A. DEREIMS....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
R. DONGIER....	Physique du globe.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MON GRAND-PÈRE Monsieur CHARLES ZIMMERMANN

A MES GRAND'MÈRES

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur le Professeur LESPIEAU
MON MAITRE

Hommage de ma respectueuse reconnaissance.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DES CARBURES ÉRYTHRÉNIQUES, LEUR ALLURE CONSIDÉRÉE DU POINT DE VUE DE LA TRANSPOSITION ALLYL-SYNIONIQUE

Par CHARLES PRÉVOST

INTRODUCTION

Les carbures érythréniques ont été rencontrés depuis longtemps par les chimistes, au cours des réactions les plus diverses. Ils constituent en effet, semble-t-il, une forme très stable des carbures biéthyléniques.

Cependant la nature érythrénique de certains hydrocarbures n'a pas toujours été reconnue par les savants qui les ont obtenus ; certains travaux les concernant semblent encore bien obscurs, et leurs conclusions contestables.

Les contradictions relevées dans les résultats publiés par des auteurs différents tiennent sans doute à ce que les carbures dont ils ont fait l'étude étaient des mélanges, et, de fait, il n'existe aucune méthode excellente pour préparer ces corps en grand et à l'état pur.

L'érythrène lui-même a été isolé de la partie liquide du

gaz d'éclairage comprimé par de nombreuses rectifications. Griner ⁽¹⁾ qui a effectué cette séparation, a eu sans doute entre les mains un gaz riche en érythrène, mais il aurait été bien difficile d'y prouver l'absence d'isomères ou de carbures monoéthyléniques.

Reif, dans son travail sur les propényl alcoylcarbinols ⁽²⁾ indique une préparation pénible des carbures érythréniqes, qui semble d'ailleurs les donner très purs, mais avec des matières premières coûteuses, des rendements faibles et un travail matériel considérable.

De nombreuses recherches, tant théoriques qu'industrielles, ont été entreprises sur les érythréniqes à chaîne ramifiée (isoprène, 2.3. diméthylérythrène), en vue de la synthèse du caoutchouc, mais on s'est assez peu préoccupé d'isoler des carbures très purs ; les procédés employés ne semblent pas, d'ailleurs, susceptibles de généralisation.

Par contre, en série aromatique, la destruction par l'acide sulfurique à 30 o/o des alcoolates magnésiens mixtes provenant de la condensation de l'aldéhyde cinnamique avec les magnésiens donne des 1.phényl.4.alcoylérythrénes avec d'excellents rendements ⁽³⁾.

Il y avait donc intérêt à chercher une méthode de synthèse nette et générale. C'est ce que j'ai d'abord entrepris.

Un premier problème se posait ensuite à propos de ces carbures : comment fixent-ils le brome ?

Les premiers travaux concluants sur cette question sont ceux de Griner relatifs à l'érythrène.

D'après cet auteur, le carbure fixe à froid deux atomes de brome sur l'une des doubles liaisons, c'est-à-dire en 1.2., le bromure obtenu s'isomérisant rapidement aux environs de 100°, lentement à froid, en un mélange de deux dibro-

⁽¹⁾ GRINER, *Bull. Soc. Chim.* (3), IX, 1893, p. 218.

⁽²⁾ REIF, *Berichte*, 41, 1908, p. 2744.

⁽³⁾ VON DER HEIDE, *Berichte*, 37, 1904, p. 2309.

mures 1.4. cis et trans, la double liaison ayant migré vers le milieu de la molécule ⁽¹⁾.

Thiele ⁽²⁾ prétend au contraire que la fixation du brome se fait d'emblée en 1.4., mais il reconnaît toutefois qu'il se forme, à côté du bromure 1.4. solide de très petites quantités d'un autre bromure liquide qu'il n'a pu identifier.

De cette controverse ne se dégageait aucune conclusion sûre. Thiele déduisit de cette fixation en particulier, et de phénomènes analogues, sa théorie des valences partielles, qui veut que l'affinité de la molécule soit presque totalement localisée en 1.4., les affinités des carbones 2. et 3. se neutralisant partiellement. Il fallait explorer la généralité de cette manière de voir.

Dans la bromuration, les carbures peu ramifiés se comportent comme l'érythrène. Ainsi Duden et Lemme le montrent pour le 1.4. diméthylérythrène ⁽³⁾; les carbures cycladiéniques se comportent de même, fait qui a permis à Willstätter la synthèse du tropyldène, mais Strauss prouve d'une façon indiscutable que, sur le 1.4. diphenylérythrène, la fixation de deux atomes de brome se fait en 1.2. et non en 1.4. ⁽⁴⁾.

Enfin, il était admis, depuis les expériences de Van Romburgh ⁽⁵⁾, que l'hexatriène 1.3.5. fixe le brome en 3.4. et non en 1.6. comme le voudrait la théorie de Thiele.

D'autre part, les carbures érythréniques pouvaient servir de matières premières à de nombreuses synthèses; c'est ainsi que Griner avait su remonter de l'érythrène à l'érythrite et à ses dérivés ⁽⁶⁾.

(1) GRINER, *Comp. rend.*, t. CXVII, 1893, p. 553 et *loc. cit.*

(2) THIELE, *Annalen der Chemie*, 308, 1899, p. 334.

(3) DUDEN et LEMME, *Berichte*, 35, 1902, p. 1338.

(4) STRAUSS, *Berichte*, 42, 1909, p. 2867.

(5) VAN ROMBURGH et VAN DORSEN, *Proc. K. Akad. Amsterdam*, 9, 1906, p. 111.

(6) GRINER, *Loc. cit.*

Le but primitif de mon travail était donc double : je voulais, d'une part préparer des carbures érythréniques et m'en servir comme agents de synthèse, d'autre part étudier le mécanisme de la fixation du brome sur quelques-uns d'entre eux choisis parmi ceux dont l'obtention à l'état pur serait aisée, et sur lesquels cette fixation présenterait le minimum de complexité.

En réalisant la première partie de ce programme, je fus frappé de certaines anomalies dans la déshydratation des alcools α éthyléniques et de leur isomérisation facile. Peu de temps après, M. Bouis, mon voisin de laboratoire, constatait, dans l'éthérification de ces mêmes alcools par les acides halogénés, une transposition très générale de l'halogène.

Après bien des hypothèses stériles, j'émis celle qu'une telle transposition devait être de règle chez les composés allyliques substitués, et j'en donnai une explication qui fait appel à la théorie de la polarité de la double liaison, aiguillé dans cette voie par les bienveillants conseils de M. Dupont.

Puis j'essayai, en m'appuyant sur les lois de la polarité induite, de prévoir le sens et la facilité de la transposition allylique, proposant ainsi une théorie très générale, dont celle de Thiele n'est qu'un cas particulier ; tous mes efforts tendirent désormais à vérifier les conclusions que mes hypothèses imposent, et à montrer en particulier que les fixations en désaccord avec les idées de Thiele s'expliquent très bien dans la nouvelle théorie. De celle-ci, beaucoup plus vaste, se déduisent des conséquences d'un autre ordre, dont je ne dirai ici que quelques mots puisqu'elles embrassent un domaine de la chimie bien plus étendu que celui du présent travail.

J'exposerai donc tout d'abord la théorie de la transposition α , γ des dérivés allyliques et ses conséquences, m'efforçant de choisir de préférence mes exemples dans les résultats personnels, qui font l'objet de la partie expérimentale de ce mémoire. Celle-ci comprendra cinq chapitres :

1° L'étude de la transposition allylique dans le cas le plus simple.

2° La préparation des carbures érythréniques.

3° L'étude de leurs dérivés.

4° L'étude de quelques transpositions dans la série de l'érythrène et dans celle de l'hexatriène-1.3.5.

5° L'étude particulière de la bromuration de l'érythrène et de celle du 1.1.4.4. tétraméthylérythrène.

PARTIE THÉORIQUE

La transposition α . γ .

L'immense majorité des transpositions classiques se fait par le passage d'un radical d'un atome α à un autre atome γ , ϵ , séparé de lui par un nombre impair d'atomes intermédiaires. Je ne citerai comme exemples que ceux-ci :

1° Les transpositions ortho-para dans la série aromatique.

2° Les transpositions semi-benzidinique et benzidinique.

3° La transposition allyl-propénylique.

4° La transposition énol-cétone.

Dans les deux premiers cas, l'équilibre de valence se rétablit par le retour d'un autre radical mobile, l'hydrogène dans les exemples cités, de l'atome ϵ , γ , à l'atome α . Le cas est donc compliqué.

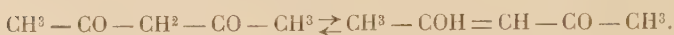
Dans les deux derniers exemples, au contraire, seul l'atome mobile, ici l'hydrogène, migre, la tétravalence du carbone restant satisfaite grâce au déplacement de la double liaison.

C'est à cette transposition que Lapworth a donné en pro-

pre le nom de transposition α , γ ⁽¹⁾, et c'est celle que j'ai spécialement étudiée.

La synionie.

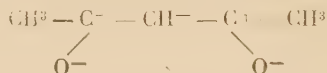
Prenons l'exemple classique :



Lowry ⁽²⁾ donne, dans l'hypothèse de la polarité de la double liaison, une explication de cette transposition : le départ d'un hydrogène positif du méthylène actif crée les deux ions :



mais l'influence du CH négatif se faisant sentir sur les deux CO qui le comprennent, l'anion prend la forme activée :



dès lors, l'ion H^+ , s'il se fixe à nouveau sur l'anion activé, peut le faire ou bien sur le CH central négatif, ou bien sur l'un des oxygènes, négatifs eux aussi, ce qui explique la tautométrie des deux molécules résultantes, dont les formes non activées sont précisément la forme énolique et la forme cétonique, la forme activée étant commune.

Lowry donne à l'isomérisie des deux formes le nom de prototropie.

Ce vocable était limitatif, et j'ai proposé le terme plus général de *synionie* qui ne préjuge rien du signe du radical mobile.

⁽¹⁾ LAPWORTH, *Journ. of Ch. Soc.*, 73, 1898, p. 445.

⁽²⁾ LOWRY, *Bull. Soc. Ch.* (4), XXXV, 1924, p. 917.

Soient, d'une manière tout à fait générale, deux molécules :



X étant un substituant mobile (Cl par exemple), tendant à se détacher du radical ABC en emportant avec lui une charge négative A, B, C, étant trois radicaux de valences telles que l'assemblage indissoluble $A-B-C$ ait une charge globale $+1$, ce qu'exige la neutralité des molécules $X(ABC)$, $(ABC)X$. $ABC+$ est donc un ion positif. Si ABC est un radical saturé, il est obligatoirement unipolaire ; c'est, ou A, ou B, ou C, qui a une valence non satisfaite, et X ne pourra se fixer que sur cette valence ; il n'y aura donc qu'un seul composé : $X-A-B-C$, $A-BX-C$, ou $A-B-C-X$ compatible avec la notion de valence.

Pour qu'il existe plusieurs composés $(ABC)X$ différents, mais ayant l'ion ABC commun, il est nécessaire que cet ion soit multipolaire, un tel ion est réalisé toutes les fois que la valence d'un ou plusieurs atomes composant ABC augmente sans que la charge globale de l'ensemble varie il se fait en effet ainsi n nouveaux pôles positifs, n nouveaux pôles négatifs, la charge globale est toujours $+1$, mais il y a sur l'ion multipolaire $(ABC)+$, $(n+1)$ places pour l'ion négatif $X-$.

Ces conditions sont remplies en particulier par l'ouverture d'une double liaison, si nous admettons l'hypothèse de Lowry sur sa polarité.

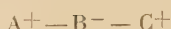
Supposons, dans le composé $X(ABC)$, X lié à A, lui-même lié simplement à B, et B doublement lié à C ; nous écrirons sa formule :



Le départ de X (négatif) crée les ions :



mais le second devient :



car l'ionisation de A induit sur B et C deux pôles nouveaux.

Il est aisé de voir que : $A^+ - B^- - C^+$ est aussi la forme activée de :



nous dirons que $XA - B = C$ et $A = B - C - X$ sont des isomères synioniques.

Conséquences de la synionie.

Que pouvons-nous *a priori* conclure de la présence d'un ion commun entre deux isomères ?

1° Si, dans une réaction, l'ion commun se trouve momentanément libéré, cette réaction doit donner des résultats tout à fait identiques quel que soit l'isomère dont on est parti.

2° Si X est particulièrement stable dans l'une des formes, particulièrement labile dans l'autre, celle-ci se transformera irréversiblement en la première.

3° Si X est très mobile dans chacun des deux isomères, ils pourront se transformer réversiblement l'un en l'autre (desmotropie).

4° Si X est peu mobile, dans l'une et l'autre forme synionique, les deux composés ne présenteront aucune tendance à l'isomérisation ; ils pourront même prendre naissance simultanément dans une même réaction.

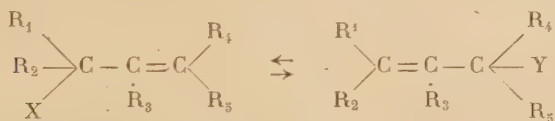
5° Toute cause (élévation de température par exemple), qui augmente la mobilité de X modifiera la nature de l'isomérisation des deux formes dans le sens qui la rapproche d'une desmotropie.

Ces conséquences ont été en partie vérifiées dans l'étude de l'isomérisation éno-cétone ; on connaissait également quel-

ques exemples de transpositions allyliques ; c'est sur ces dernières que j'ai étudié systématiquement les cinq conséquences de la théorie de la synionie qui viennent d'être énoncées, et de nombreux exemples montreront que toutes les prévisions se sont trouvées réalisées.

La transposition allylique.

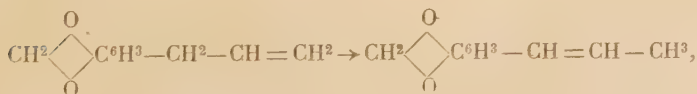
Dans le cas particulier où A et C sont des carbones disubstitués, B un carbone monosubstitué, $AX-B=C$ et $A=B-CX$ sont l'un et l'autre des composés allyliques. J'appelle *transposition allylique* (ou *allylsynionique*) le passage de l'un à l'autre représenté par l'équation très générale :



R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 , étant des radicaux quelconques, X et Y des substituants de même signe, identiques ou non. Dans le premier cas, il s'agit d'une isomérisation ; dans le second d'une réaction anormale.

Migration de l'hydrogène.

Les exemples le plus anciennement connus sont des cas de prototropie. Citons la transposition allyl-propénylique, exemple : le safrol se transforme en isosafrol en présence d'une base.

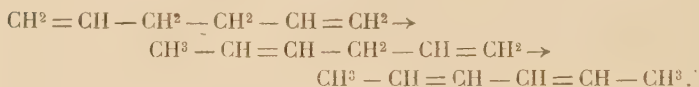


et d'une manière générale la migration de la double liaison chez les carbures.

Cette migration de l'hydrogène ne retiendra pas ici mon attention, sauf cependant à propos d'un travail de Merling sur les bases quaternaires ⁽¹⁾. Ce savant obtient, dans la distillation de la base :



le biallyle attendu, mais en outre un isomère qu'il nomme isodiallyle, et que j'ai pu identifier avec un bipropényle. Un tétrabromure de bipropényle que j'ai isolé fond en effet au même point que le tétrabromure d'isodiallyle, et Merling a trouvé les acides carbonique et acétique dans l'oxydation de son carbure. Le biallyle primitivement formé se serait donc, sous l'action d'une base forte, isomérisé partiellement en bipropényle, c'est-à-dire aurait subi deux fois la migration allyl-propénylique.



Enfin, la migration de l'hydrogène explique bien l'isomérisation des carbures $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ lors de leur formation à partir des alcools α éthyléniques.

Migration des substituants négatifs.

Elle est susceptible de bien plus de diversité que celle de l'hydrogène. Un des exemples les plus anciens est donné par Van Romburgh ⁽²⁾.



et



⁽¹⁾ MERLING, *Annalen der Chemie*, 264, 1891, p. 345.

⁽²⁾ VAN ROMBURGH, *Bull. Soc. Ch. (2)*, XXXVI, 1881, p. 550 et XXXVII, 1882, p. 103.

Puis Claisen ⁽¹⁾ cite la tautométrie des bromures :



L'isomérisation du géraniol en linalol est classique.

MM. Claisen, Moureu ⁽²⁾, Baudrenghien ⁽³⁾ publient des cas d'isomérisation accompagnant le passage des vinylcarbinols à leur éther halogéné :



Griner cite la transposition du dibromure 1.2. de l'érythrène en dibromure 1.4. (*loc. cit.*).

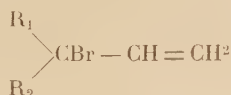


Enfin, tout dernièrement, M. Bouis ⁽⁴⁾ a montré que la réaction :

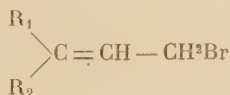


est très générale.

On trouve d'autre part dans la littérature, des bromures décrits comme ayant la formule :



qui semblait découler de leur synthèse, mais dont le point d'ébullition est bien trop élevé pour cela ; ce sont, plus probablement leurs isomères :



⁽¹⁾ CLAISEN, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 105, 1923, p. 65.

⁽²⁾ CH. MOUREU et GALLAGHER, *Bull. Soc. Ch.* (4), XXIX, 1921, p. 1009.

⁽³⁾ BAUDRENHIEU, *Bull. Soc. Ch. Belge*, 31, p. 160 et 32, p. 337.

⁽⁴⁾ BOUIS, *Bull. Soc. Ch.* (4), XLI, 1927, p. 1160.

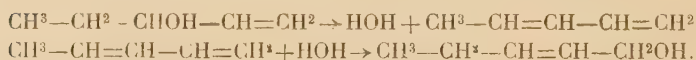
Tels sont par exemple les dibromures d'isoprène et de 2.3. diméthylérythrène.

Les vinylalcoylcarbinols.

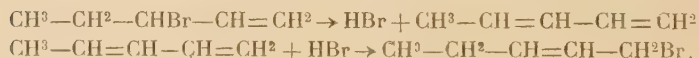
Au moment même où M. Bouis isomérisait les vinylcarbinols en passant par l'éther halogéné primaire, je réalisais partiellement cette isomérisation en faisant passer les vapeurs de ces alcools sur l'alumine à 360°, expérience faite en vue de leur déshydratation. C'est ainsi que, dans le cas du vinyléthylcarbinol, 60 o/o de l'alcool était déshydraté, 25 o/o récupéré, 5 o/o transformé en buténylcarbinol, le reste employé à former des produits de condensation inanalysables.

J'avais d'abord trouvé une interprétation provisoire de cette transformation partielle dans l'hypothèse ci-dessous :

Le vinyléthylcarbinol se déshydrate en donnant le 1-méthylérythrène ; ce carbure fixerait alors les éléments de l'eau : H et OH comme le veut la théorie de Thiele ⁽¹⁾.



Un même mécanisme expliquerait la transposition à l'éthérification :



Ce mécanisme exigeait qu'en présence d'eau et d'alumine à 360° le méthylérythrène s'hydratât. Or l'expérience montra qu'il n'en était rien.

D'autre part l'éthérification par l'acide bromhydrique du phénylvinylcarbinol conduit au bromure de cinnamyle.

(¹) CH. PRÉVOST, *Comp. rend.*, 183, 1926, p. 743.

Dans ce dernier cas le mécanisme proposé n'était pas admissible. L'interprétation des phénomènes observés dans l'hypothèse de la synionie des alcools :



devait au contraire être féconde.

J'ai donc préparé de grandes quantités de l'homologue le plus simple le méthylvinylcarbinol, et je me suis livré à une étude minutieuse des conditions d'isomérisation de cet alcool et de ses dérivés.

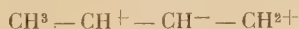
Conditions d'isomérisation.

Celles-ci ont été étudiées surtout sur le couple synionique :



Les résultats, exposés en détail dans la partie expérimentale ont montré que :

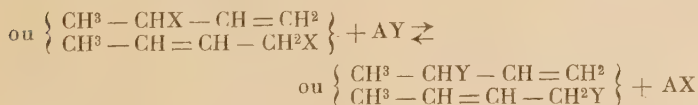
1° Toute réaction qui sépare X ou Y, c'est-à-dire qui libère momentanément l'ion commun :



est, ou bien totalement anormale sur l'une des formes et normale sur l'autre, ou bien partiellement anormale sur l'une et l'autre forme.

2° Dans tous les cas les résultats d'une réaction sont indépendants de l'isomère dont on est parti.

3° Ils ne dépendent même pas, dans les réactions de double décomposition,



de A et de X, ils ne dépendent que des ions



en présence.

Tous ces résultats sont des conséquences nécessaires et une vérification suffisante de la théorie de la synionie.

Le mécanisme de l'éthérification.

En généralisant les résultats observés, et en renversant les conclusions, j'ai admis que l'anomalie de l'une au moins des réactions effectuées sur chacune des formes, est le critère de l'intervention de l'ion commun.

Ainsi, une réaction à la fois normale sur le méthylvinylcarbinol et sur l'alcool crotylique doit couper la molécule entre



dans ce dernier cas en effet, les deux C^4H^7 seraient identiques :



et conduiraient, par addition du nouveau substituant X, à des produits identiques, ce qui est évidemment en contradiction avec les hypothèses.

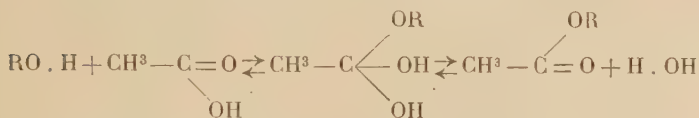
Or j'ai vérifié que l'éthérification par l'acide acétique des deux alcools isomères est une réaction normale. Il en est de même de la saponification des acétines correspondantes.

Le phénomène d'éthérification est donc correctement représenté par l'équation ci-dessous :



Ce résultat semble susceptible de généralisation, mais comme cette forme condensée lui donne une allure para-

doxale, j'admets plus volontiers avec divers auteurs, et en particulier avec W. Carothers ⁽¹⁾ le cycle réversible :



qui interprète le phénomène d'éthérification par l'acide acétique dans l'esprit de mes théories, sans y faire jouer à un alcool le rôle d'un acide, tandis que l'acide acétique y jouerait le rôle d'une base.

Ce mécanisme ne saurait rendre compte de l'éthérification par les hydracides qui au contraire s'accomode bien de l'équation classique :



Les deux phénomènes semblent foncièrement différents. Il était alors naturel de se demander par quel mécanisme un acide organique, acide fort en même temps, tel l'acide trichloracétique, éthérifie.

De son action sur le méthylvinylcarbinol et sur l'alcool crotylique, j'ai tiré les conclusions suivantes :

L'acide trichloracétique éthérifie à la manière des hydracides.

Ses éthers sont saponifiés à la manière des éthers acétiques.

Cette dualité n'est pas surprenante, l'éthérification par les acides forts est un phénomène bien plus rapide que l'éthérification par les acides organiques, de même la saponification des éthers organiques se fait bien plus vite que celle des éthers d'acides minéraux ; pour réaliser le premier et le second phénomène, des deux voies qui lui sont offertes dans chacun d'eux, la nature choisit pour l'un et l'autre, celle qui est le plus rapide.

(1) W. CAROTHERS, *Journ. Am. Ch. Soc.*, 46, 1924, p. 2226.

Déshydratation des vinylalcoylcarbinols.

J'ai constaté, et les résultats que j'ai publiés ont été confirmés par M. Dumoulin ⁽¹⁾ que la déshydratation des vinylalcoylcarbinols donne naissance à des produits très complexes ; celle du vinylpropylcarbinol, par exemple conduit à un mélange contenant entre autres choses les corps suivants :



en très faible quantité,



en faible quantité,



en majorité,

de l'alcool non attaqué et son isomère primaire le penténylcarbinol.

Le premier carbure peut être considéré comme un produit direct, le second comme dérivant du premier par la migration α , γ d'un atome d'hydrogène.

Le troisième est le produit normal attendu.

Le dernier, qui domine, peut être considéré comme provenant du précédent par une migration α , ϵ d'un atome d'hydrogène.

Le penténylcarbinol dériverait du vinylpropylcarbinol par la migration α , γ de l'oxhydrile.

Il faut en conclure que la chaleur et la présence du catalyseur augmentent la mobilité des ions H et OH. Ceux-ci, libres un certain temps, simultanément ou successivement, peuvent, ou bien s'unir pour former de l'eau, ou bien

(1) DUMOULIN, *Comp. rend.*, 182, 1926, p. 974.

migrer vers d'autres positions de la molécule en β ou en δ par rapport à leur seuil de départ.

Il faudrait, pour éclaircir complètement la question, observer comment se comportent les divers carbures cités ci-dessus, et préalablement préparés à l'état pur, à 360° en présence d'alumine ; de cette étude, on pourrait déduire leur filiation ; mais la tâche est ardue. Une expérience de ce genre a été faite tout récemment par MM. Norris et Reuter (¹). Elle a montré que le catalyseur alumine facilite la transposition allyl-propénylique.

Un tel résultat, joint au fait que je n'ai pas trouvé d'alcool primaire dans les sous-produits de la déshydratation catalytique du propénylethylcarbinol, me fait rejeter définitivement l'hypothèse d'isomérisations par refixation d'eau sur des carbures intermédiairement formés.

Quelques exemples de migration de l'halogène à l'éthérification.

En vue de préparer l'étude de la fixation du brome sur les carbures érythréniques, j'ai cherché à obtenir l'un des deux dibromures d'érythrène possibles (1.2. ou 1.4.) en éthérifiant l'érythrol par l'action du tribromure de phosphore. Le résultat n'était guère douteux, d'après ce que nous savions de l'éthérification des vinylcarbinols. J'ai constaté en effet que l'on a quantitativement la réaction :



Mais cette réaction fut instructive à deux points de vue :

1° Elle a montré que la transposition qui accompagne l'éthérification a lieu à une température bien inférieure à

(¹) NORRIS et REUTER, *Amer. Ch. Soc.*, 49, 1927, p. 2624.

celle à laquelle le dibromure 1.2. se transforme rapidement en dibromure 1.4., c'est-à-dire qu'il est peu probable qu'il se forme d'abord le produit normal (1.2.), lequel se transposerait ultérieurement. Cette conclusion est en bon accord avec les conséquences de la théorie de la synionie.

Mais elle rend aussi bien probable une fixation directe en 1.4. du brome sur l'érythrène.

La réaction m'avait aussi fait pressentir que la présence de dibromure 1.4. cis dans les produits d'isomérisation du dibromure 1.2. était bien improbable, car ici, je n'en avais pas obtenu trace.

2° Elle incitait également à penser que le dibromure obtenu dans les mêmes conditions avec le divinylglycol pouvait être autre chose que le dibromure 3.4. de l'hexatriène 1.3.5.



formule donnée par Griner ⁽¹⁾.

En effet, une étude approfondie de ce dibromure m'a permis d'affirmer qu'il n'a pas la formule proposée par Griner, mais celle-ci :



résultat gros de conséquences théoriques, comme nous l'allons voir.

Toutefois, le bromure solide en question est loin d'être le seul produit de l'éthérification du divinylglycol. Il est accompagné d'isomères liquides ; ceux-ci ne semblent pas contenir le dibromure 3.4. normalement attendu, mais un bromure 1.4. dans lequel un seul atome de brome aurait migré.

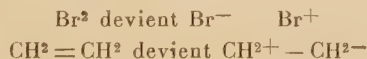
(¹) GRINER, *Annales de Chimie* (6), 26, 1892, p. 381.

Fixation du brome sur les carbures érythréniques.

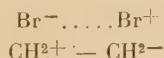
J'ai exposé brièvement dans l'introduction l'état de la question lorsque j'ai entrepris d'en continuer l'étude. Mes résultats sont venus confirmer ceux de mes prédécesseurs, cependant, dans le cas de l'érythrène et dans celui de l'hexatriène 1.3.5., ils sont en contradiction avec ceux généralement admis, soit au point de vue expérimental, soit au point de vue théorique.

Je vais tout d'abord exposer mes conceptions définitives sur le mécanisme de la fixation du brome ; l'hypothèse de la polarité de la double liaison domine toute cette théorie.

Lorsque les deux molécules : Br^2 et $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$ se trouvent en présence, chacune d'elles passe de la forme neutre à la forme activée, c'est-à-dire ionisée



Les deux ions Br^- , Br^+ restent voisins, reliés par l'attraction électrostatique, et forment ainsi un dipol qui s'oriente dans le champ créé par l'ionisation de la molécule d'éthylène, de façon à lui opposer son propre champ. Lorsque les deux molécules activées arrivent en contact, elles sont disposées ainsi :



La fixation s'opère, les deux ions Br et les deux ions $-\text{CH}^2$ mettent en commun deux électrons, la nouvelle molécule redevient neutre et symétrique ainsi que le montreraient les théories électroniques.

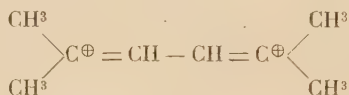
Lorsqu'il s'agit non plus d'une seule double liaison, mais d'un système de doubles liaisons conjuguées. L'ioni-

sation de l'une d'elle entraîne par influence celle de toutes les autres



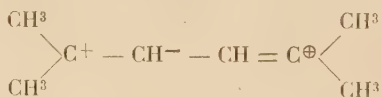
et la chaîne érythrénique devient ainsi un ion multipolaire.

Toutefois l'ionisation de la seconde double liaison peut être contrariée par l'accumulation en positions 1. et 4. de substituants électronégatifs qui sollicitent, sur les carbones 1. et 4., l'apparition de deux pôles de même signe (positifs). Nous représenterons cette tendance en écrivant la forme non activée :

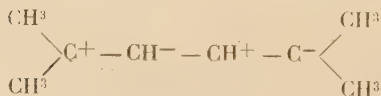


le signe $\oplus$ voulant dire non pas que les carbones tertiaires sont des pôles positifs, mais qu'ils ont tendance à le devenir.

Les influences de ces deux tendances sont antagonistes, et l'activation simultanée des deux doubles liaisons ne pourra avoir lieu : la forme activée sera :

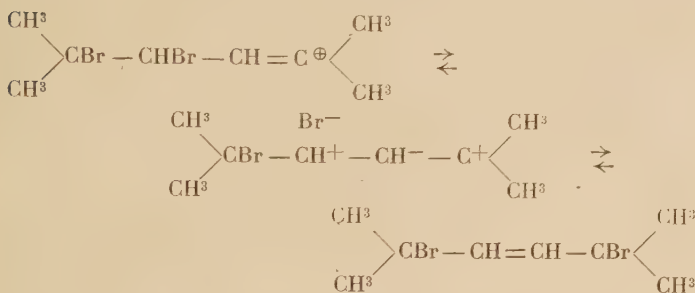


et non



Il s'ensuit que les carbures érythréniqes très substitués en 1. et 4. ne pourront donner lieu à des additions directes en 1.4., c'est-à-dire comme le voudrait la théorie de Thiele. Mais il ne s'ensuit pas que les dibromures 1.4. n'existent pas ; en effet, après l'addition en 1.2. d'une molécule de brome, les substituants du carbone n° 1. n'entravent plus

l'ionisation de la double liaison 3.4. celle-ci sera au contraire entraînée par l'ionisation du brome en position 2. qui pourra alors subir une transposition $\alpha \gamma$ de la position 2. à la position 4.



L'ionisation du brome migrateur sera d'ailleurs facilitée par la tendance du carbone n° 4. à devenir un pôle positif, et les deux dibromures 1.2. et 1.4. se transformeront réversiblement l'un en l'autre à une température plus basse que dans le cas général, ce que l'expérience a vérifié.

Lorsque l'ion :



peut effectivement se former, s'ensuit-il que les additions doivent nécessairement se faire en 1.4. ?

C'est bien en 1.4. que sont concentrés les maximums d'affinité comme les maximums d'attraction au voisinage des pôles d'un aimant, mais ceci n'exclut pas nécessairement les fixations en 1.2.

La fixation en 1.2. est de règle, comme l'a fait remarquer M. Vavon ⁽¹⁾ si les ions qui tendent à se fixer sont encore combinés au moment de l'addition, tel est le cas de l'hydrogénation catalytique.

En effet, les positions 1. et 4. sont bien trop éloignées pour permettre aux atomes formant la molécule d'hydro-

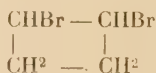
(1) VAVON, *Bull. Soc. Ch.* (4), XL, 1926, p. 1181.

gène, d'entrer à la fois dans le champ des carbones 1. et 4. Cette molécule se fixera au contraire de façon à saturer deux pôles voisins 1. et 2. dont les distances sont moins différentes de celles de deux atomes d'hydrogène.

Enfin, y a-t-il lieu d'envisager la possibilité de fixations en 2.3. ? L'orientation préalable de la molécule de brome activée dans le champ de la molécule d'érythrène exclut la fixation en 2.3. qui supposerait une orientation préalable opposée ; mais il paraît juste de n'admettre un tel mécanisme que dans le cas des réactions paisibles, par exemple lorsqu'on ajoute lentement une solution diluée de brome au carbure lui-même dilué et refroidi. Quand au contraire on envoie rapidement le carbure dans le brome pur, la molécule érythréniquée activée se trouve en présence d'un grand nombre de molécules de brome activées, mais non orientées, de cette anarchie peuvent résulter des fixations quelconques des ions Br^- et Br^+ sur tous les pôles de nom contraire.

On trouve là l'explication de deux faits observés :

1° Lorsqu'on effectue à froid la bromuration de l'érythrène, on trouve toujours, à côté du dibromure 1.4., une petite quantité de tétrabromure, bien que le dibromure 1.4. ne fixe aucunement le brome à cette température. On peut interpréter la formation du tétrabromure par la saturation d'une petite quantité de dibromure 2.3. provenant de la fixation non orientée du brome ; celui-ci se trouve en effet nécessairement en excès local au voisinage du point de chute des gouttes de la solution de ce métalloïde. Le dibromure 2.3. n'aurait aucune tendance à passer à la forme inactive



il resterait au contraire sous la forme activée



laquelle constitue un ion extrêmement actif, puisque le champ antagoniste des pôles 2. et 3. est supprimé. Il fixera sélectivement le brome.

2°. Lorsqu'on envoie un courant d'érythrène dans un excès de brome, on obtient un mélange de tétrabromures où l'inactif domine, mais qui renferme une proportion importante de racémique. Or la fixation de deux nouveaux atomes de brome sur le dibromure 1.4. trans conduit uniquement à l'inactif, et la fixation lente de deux atomes de brome sur l'érythrène donne presque uniquement le dibromure 1.4. trans. Celui-ci semble donc n'être pas le seul intermédiaire entre le carbure et les tétrabromures dans la bromuration brutale. Parmi ceux-ci on pouvait admettre le dibromure 1.4. cis décrit par Griner (*loc. cit.*), mais, d'une part je n'ai jamais trouvé trace de celui-ci, d'autre part les proportions de bromure cis signalées par Griner sont trop faibles pour que sa présence suffise seule à expliquer la proportion de racémique trouvée.

Au contraire, si nous admettons comme intermédiaires des dibromures 1.2., 2.3., 1.4. trans, le dernier seul conduira uniquement à l'inactif, les deux premiers donnant des mélanges d'inactif et de racémique.

Cas de l'érythrène.

Je n'ai pu reproduire l'expérience de Griner. J'ai toujours obtenu d'emblée le dibromure 1.4. trans. Il m'a été impossible également de caractériser le bromure cis, décrit par Griner, dans la liqueur mère où le bromure trans avait cristallisé. Celle-ci ne contenait que le dibromure 2.3. du méthylallène (impureté de l'érythrène) le bromure trans dissous dans le précédent, et une petite quantité de dibromure d'érythrène 1.2. Il ne m'a pas semblé possible de voir si ce dernier préexistait ou s'il s'est fait par isomérisation du bromure 1.4. à la distillation.

Les deux dibromures 1.2. et 1.4. sont desmotropes. J'ai réalisé leur transformation réciproque ; le liquide qui distille lors de la rectification de l'un d'eux est un mélange des deux formés dont on peut extraire le premier en rectifiant de nouveau à basse température ; le second s'obtient par chauffage du premier quelques instants à 100°. On obtient un mélange allélotrope riche en bromure 1.4. La vitesse de transformation 1.2. → 1.4., la proportion de forme 1.2. augmentent avec la température.

Le passage du dibromure 1.4. trans à d'autres dérivés se fait avec une transposition partielle. Celle-ci est à peine perceptible dans l'action de l'acétate de sodium où il se fait presque uniquement l'acétine 1.4., mais la saponification en présence d'eau légèrement alcaline donne à côté du glycol 1.4. attendu, une quantité notable d'érythrol.

Cas du 1.méthylérythrène.

Il semble ici bien difficile de dire si la fixation du brome se fait en 1.2. ou en 1.4., mais en tout cas les bromures 1.2. et 1.4 et 3.4. sont desmotropes.

L'action de l'acétate de sodium sur le dibromure 1.4. conduit à la diacétine 1.4., accompagnée de 15 0/0 de son isomère :



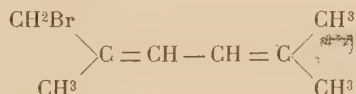
Cas du 1.4.diméthylérythrène.

Le brome semble se fixer d'emblée en 1.2., les dibromures 1.2. et 1.4. sont desmotropes, le passage du bromure 1.4. à la diacétine donne lieu à une transposition de 40 0/0 environ du radical O.CO.CH³.

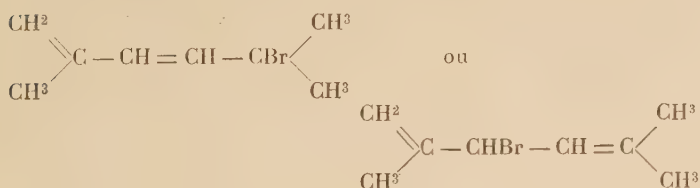
Cas du 1.1.4.4.tétraméthylérythrène.

Le carbure fixe le brome en 1.2. mais, dès la température ordinaire, le dibromure 1.2. liquide se transforme en dibromure 1.4. solide. La transformation intégrale est possible du fait que l'une des formes est solide, mais au-dessus de la température de fusion du solide, on a affaire à des mélanges allélotropes. De même, en solution les deux formes sont en équilibre. Les vitesses de transformation, bien que plus rapides que dans les cas précédents sont cependant encore assez lentes pour qu'on puisse observer sur le bromure solide un point de fusion réel (72°) et un point de fusion apparent (45°). Le mélange allélotrope, chauffé vers 100° perd une molécule d'acide bromhydrique, et il reste un monobromure $C^8H^{13}Br$.

Celui-ci semble avoir la formule :



mais sa desmotropie avec :



ne paraît pas impossible.

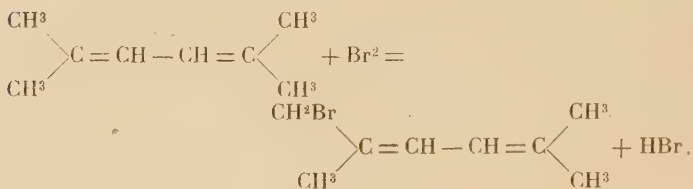
Voici comment j'interprète sa formation.

Le départ de BrH se fait aux dépens d'un brome mobile, situé sur l'un des carbones tertiaires, c'est-à-dire en 1 ou 4., et d'un hydrogène mobile appartenant à un CH^3 . Ce départ conduit, à partir de l'une ou l'autre forme du dibromure à l'une des deux dernières formes desmotropes du mono-

bromure, lesquelles, par une transposition ε , α ou γ , α se transforme en le monobromure primaire, forme la plus stable.

Ce sont d'ailleurs les considérations théoriques que je viens d'exposer qui m'ont conduit à supposer au monobromure la formule proposée, formule que j'ai vérifiée par la suite.

On peut saisir ici les intermédiaires d'une réaction qui écrite globalement est :



Cette équation rappelle tout à fait celle qui exprime le passage du toluène au bromure de benzyle, réaction plus aisée que la substitution d'un halogène à l'hydrogène en série grasse ; il n'est donc pas absurde de supposer, dans la bromation du toluène, un mécanisme analogue à celui exposé, mais dans lequel on ne pourrait saisir les intermédiaires. Un tel mécanisme est en parfait accord avec la formule de Kékulé.

Cas de l'hexatriène 1.3.5.

Van Romburgh ⁽¹⁾ avait identifié le dibromure obtenu en fixant deux atomes de brome sur l'hexatriène avec un corps auquel Griner avait donné la formule :



Il découlait de là que l'hexatriène fixait le brome en 3.4.

⁽¹⁾ VAN ROMBURGH, *Loc. cit.*

Je suis venu infirmer cette conclusion en montrant que le dibromure de Griner a en réalité la formule



L'hexatriène fixe donc le brome comme le veut la théorie de Thiele.

Le dibromure 1.6. s'obtient d'emblée, et non par la transposition d'un isomère primitivement formé.

Il réagit sur l'acétate de sodium d'une façon partiellement anormale, il se forme en effet, à côté de la diacétine 1.6. une quantité égale de diacétine 1.4. mais pas de diacétine 3.4.

Conclusions.

Le brome s'ajoute, selon les cas en 1.2. ou en 1.4. sur les carbures érythréniques, en 1.6. sur l'hexatriène 1.3.5.

Dans le cas des carbures érythréniques, les formes 1.2. et 1.4. sont presque toujours desmotropes.

On peut isoler la forme 1.4. à l'état pur lorsque celle-ci est solide.

Ses réactions se font, la plupart du temps, avec transposition partielle.

Quand les deux formes sont liquides, on ne peut guère prétendre séparer, par distillation fractionnée que des mélanges des deux formes.

Ceux-ci, lorsqu'ils ont atteint l'état d'équilibre, sont, dans tous les cas que j'ai étudiés, riches en forme 1.4. la proportion de forme 1.2. augmente avec la température.

Enlèvement simultané de deux substituants des carbones 1 et 4 lorsque les carbones 2 et 3 sont doublement liés entre-eux.

Lorsque deux substituants des carbones 1. et 4. sont susceptibles de se détacher simultanément, les carbones 2.

et 3. étant déjà doublement liés, il se fait en général un composé érythrénique. Cette proposition est en quelque sorte la réciproque de celle de Thiele.

On peut donner de cette réaction deux interprétations.

1° On peut supposer que l'un des substituants, celui du carbone n° 4. par exemple subit d'abord une transposition vers le carbone n° 2., une double liaison se faisant entre les carbones 3. et 4. ; le départ de deux substituants des carbones 1. et 2. crée alors entre eux une nouvelle double liaison conjuguée de la première.

2° Si les substituants sont de signe contraire, leur départ crée l'ion



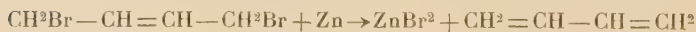
mais la double liaison s'ouvre par influence, et cet ion devient :



qui est la forme activée de l'érythrène, et repasse à l'état neutre en donnant ce carbure.

La seconde interprétation a l'inconvénient d'exiger que les deux substituants à éliminer soient de signe contraire, et semble *a priori* mal rendre compte du départ de Br^2 . Cette difficulté est évitée si l'on admet, comme le font certains auteurs à propos de la réaction de Würtz, qu'un halogène est d'abord remplacé par un substituant positif (MgBr , ZnBr , $\text{Na}...$) lequel part ultérieurement avec l'autre halogène.

Voici quelques exemples de ce genre de réactions :



J'y ai ajouté les deux suivants :



Le principe de transbromuration.

Ce principe dit que le dérivé obtenu en fixant deux atomes de brome sur une double liaison *cis* est précisément celui normalement attendu de la bromuration de l'isomère *trans* et réciproquement. Ainsi, quand la formule du composé éthylénique que l'on bromure ne contient pas de carbone asymétrique, et se trouve symétrique par rapport à la double liaison, la forme *cis* conduit au bromure racémique, la forme *trans* à l'inactif.

Ce principe est souvent d'une application délicate pour ces deux raisons : les formes *cis* s'isomérisent souvent facilement en formes *trans* et réciproquement ; on ignore souvent auquel des deux stéréoisomères on a affaire.

En admettant avec Griner que le dibromure d'érythrène 1.4. fondant à 54° est bien le *trans*, le principe se trouve bien vérifié :

Par Griner ⁽¹⁾ pour le dibromure *trans* et la diacétine correspondante.

Par moi-même pour le glycol *trans* correspondant.

Posant en principe, ce qui est assez arbitraire, que l'isomère *trans* est celui des deux qui bout le plus haut, et admettant l'absolue généralité du principe de transbromuration, j'ai par le raisonnement ci-dessous montré que le 1.4. diméthylérythrène fixe d'emblée le brome en 1.2. La valeur des conclusions est évidemment subordonnée à celle des hypothèses ; mais l'ensemble est assez cohérent.

Si, en fixant d'une part deux atomes de brome sur le produit de la demi-bromuration du diméthylérythrène, et d'autre part sur ce même produit préalablement chauffé

(1) GRINER, *Loc. cit.*

quelque temps vers 100° , on obtient des résultats différents, il faut admettre que le chauffage à 100° a isomérisé le dibromure.

Si l'on montre alors que les tétrabromures obtenus dans la seconde expérience dérivent d'un dibromure 1.4. trans, il est prouvé que ce n'est pas lui qu'on obtient d'emblée par fixation de deux atomes de brome sur le carbure, et, par analogie avec ce que nous savons des cas plus accessibles, nous pouvons conclure que le brome se fixe ici en 1.2.

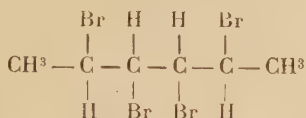
1° La portion du carbure bouillant bas ($77-78^{\circ}$) contient vraisemblablement l'isomère cis-cis, par bromuration brutale, il fournit un seul tétrabromure solide fondant à 162° .

2° La portion du carbure bouillant à 82° (trans-trans) donne dans ces conditions un seul tétrabromure solide fondant à 185° .

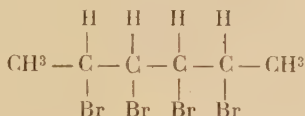
3° On obtient les mêmes résultats en effectuant la bromuration en deux temps, à condition de ne pas chauffer les dibromures dans l'intervalle, les deux doubles liaisons se broment donc, semble-t-il successivement et d'une façon indépendante. C'est déjà une présomption de la fixation des deux premiers atomes de brome en 1.2.

4° Les dibromures provenant de l'une ou l'autre portion du carbure, mais préalablement distillés deviennent identiques. Du produit de fixation de deux nouveaux atomes de brome sur ces dibromures, on peut extraire cette fois trois tétrabromures solides, fondant à 108° , 162° , 185° . En admettant pour le carbure bouillant à 77° la constitution cis-cis, pour celui bouillant à 82° la constitution trans-trans, et le principe de transbromuration, on restreint déjà le champ des hypothèses sur la formule spatiale des tétrabromures fondant à 162° et 185° . Elle est déterminée complètement si l'on tient compte du fait que les bromures fondant haut ont très probablement les formules les plus symétriques, celles des inactifs indédoublables.

Le bromure fondant à 162° serait donc :

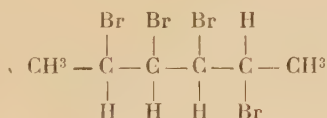


Celui fondant à 185° :



Seul le dibromure 1.4. trans peut les donner simultanément ; le dibromure commun auquel on arrive après chauffage des dérivés d'addition de deux atomes de brome à chacun des carbures est donc le tétrabromure 1.4. trans.

La formule développée du bromure fondant à 108° est probablement :



Ces raisonnements sont assez fragiles ; en plus des hypothèses à la base, assez précaires, ils supposent que les carbures dont on part sont des isomères bien définis et isolés à l'état pur. Il n'en était nécessairement rien, car la séparation absolue de carbures aussi voisins est une opération pratiquement irréalisable. Je ne propose donc ces formules et ces conclusions que comme ce qui me paraît le plus probable et le plus naturel d'admettre ; mais, fussent-elles toutes fausses, un fait subsiste : le chauffage transforme le dibromure primitif.

Remarques sur les réfractions moléculaires.

Parmi les composés nouveaux rencontrés au cours de ce travail, la plupart : bromures d'allyle β alcoylés, dibromures 1.4., diacétyléniques α , présentent une exaltation de la réfraction moléculaire.

Les carbures érythréniques eux-mêmes n'en sont pas exempts.

D'après les données de la littérature, et d'après mes propres mesures, il apparaît que cette exaltation n'est pas une constante et que l'on ne peut pas parler d'exaltation érythrénique.

Elle croît, à symétrie égale avec le poids moléculaire. Elle est plus forte chez les dérivés symétriques que chez leurs isomères non symétriques ; les radicaux méthyle et phényle accumulés en 1. et 4. semblent l'augmenter particulièrement.

Les diacétyléniques qui dérivent de ces carbures ont des exaltations du même ordre.

Les dibromures 1.4. ont des exaltations sensiblement doubles de celles observées sur les bromures d'allyle β alcoylés à même nombre d'atomes de carbone.

Les diacétines correspondantes ont des exaltations bien plus faibles.

Pour les glycols 1.4., elles ne dépassent guère les erreurs possibles sur la mesure des constantes.

En général, les vinylalcoylcarbinols ont un pouvoir réfringent moléculaire trouvé sensiblement égal au nombre calculé d'après les tables de Brühl, leurs isomères primaires l'ont à très peu près égal à celui calculé d'après les tables d'Eisenlohr ; les mêmes remarques sont applicables aux couples : érythrol substitué, glycol 1.4. correspondant.

Lorsqu'une molécule présente à la fois la fonction carbure

érythrénique et la fonction bromure d'allyle, les deux exaltations s'ajoutent.

La substitution de deux atomes de brome sur les carbones 2. et 3. annule presque complètement l'exaltation érythrénique ; la substitution d'un atome de brome sur le carbone en α dans les bromures d'allyle primaires β substitués abaisse considérablement l'exaltation. ,

Les corps qui présentent une forte exaltation sont en général doués d'un grand pouvoir réactionnel ; on peut essayer de voir une corrélation entre les deux choses.

Dans les composés très actifs, la molécule subsisterait à un état de demi-activation ; ainsi, le bromure d'allyle pourrait s'écrire :



formule qui exprime que la liaison $\text{Br} - \text{---} - \text{CH}^2$ est faible, et l'ionisation de la double liaison déjà partielle.

L'effet de la semi-activation serait d'augmenter le volume moléculaire, et par conséquent le pouvoir réfringent moléculaire.

Conclusions.

A) L'étude des carbures érythréniques a été ramenée à celle de deux phénomènes :

Celui de l'activation de la double liaison.

Celui de la transposition α , γ .

La théorie de Thiele a été ainsi circonscrite dans le domaine où elle est réellement applicable.

B) Les composés allyliques forment des couples synioniques :



présentant toutes les variétés de cette isométrie particulière

désignée sous le nom de tautométrie dans le sens large du mot.

C) La réaction d'éthérification écrite ainsi :



ne représente pas correctement le phénomène.

D) Il a été démontré que l'hexatriène 1.3.5. fixe le brome en 1.6. et non en 3.4.

La théorie de la synionie et ses conséquences ouvrent un champ d'investigation très vaste que des années de travail suffiront à peine à explorer ; c'est vers cette tâche que je dirige désormais mes efforts, mais dès à présent, il semble peu probable qu'une étude plus approfondie des phénomènes puisse venir infirmer les résultats généraux établis, et les conclusions essentielles déduites de ce premier travail.

Celui-ci a été exécuté dans les laboratoires de l'École Normale Supérieure, sous la bienveillante direction de M. le Professeur Lespieau. Je suis heureux de lui faire ici l'hommage de ma profonde reconnaissance et de lui exprimer tous mes remerciements pour l'intérêt constant avec lequel il a suivi mes recherches, et les conseils autorisés qu'il m'a toujours prodigués depuis mon entrée à l'École Normale.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

LES VINYLALCOYL-CARBINOLS

1^o Préparation des alcools α éthyléniques.

La préparation des vinylcarbinols avait été effectuée par divers auteurs mais M. Delaby, dans sa thèse ⁽¹⁾ l'a particulièrement étudiée et mise au point. Il s'agit de condenser l'acroléine avec les bromures organo-magnésiens. J'ai appliqué, avec de légères modifications la méthode de M. Delaby. Je vais exposer rapidement la technique de l'opération, qui a été effectuée pour l'obtention des méthyl, éthyl, propyl, butylvinylcarbinols ; en remplaçant l'acroléine par l'aldéhyde crotonique, j'ai obtenu en outre, dans la condensation avec le bromure d'éthylmagnésium, l'éthylpropénylcarbinol dans une opération analogue.

Appareil. — L'expérience a montré qu'il y avait avantage à choisir celui-ci simple, stable et robuste. Il se compose d'un large flacon de grosse verrerie à col étroit (2 litres). Un bouchon à un seul trou laisse passer le tube central d'un réfrigérant ; les réactifs seront introduits par une ampoule à robinet ; celle-ci, dont la tige est engagée dans le réfrigérant est maintenue en place par le boisseau

(¹) DELABY, *Thèse Paris*, 1923.

du robinet qui repose sur le rebord supérieur du tube central. Ce dispositif est assez stable pour permettre une agitation moyenne ; en supprimant momentanément l'ampoule, on peut, sans crainte, agiter avec une extrême violence. L'inconvénient provenant du manque de conductibilité thermique du récipient est très largement compensé par cet avantage.

Marche d'une opération. — On dispose dans le fond du flacon 25 grammes de magnésium en tournure, on amorce la formation de l'organomagnésien par quelques centimètres cubes d'une solution étherée concentrée de l'alcoylhalogène, puis on noie les copeaux de magnésium sous 200 centimètres cubes d'éther anhydre. On laisse alors couler goutte à goutte 1,2 molécule-gramme de bromure dissous dans 5 volumes d'éther (dans le cas de CH_3Br , la dissolution est faite à -10° , et la réserve est gardée dans un mélange réfrigérant). Il n'est utile d'agiter et de refroidir que pour les termes élevés. Le magnésien formé, on dispose sous le flacon une terrine à fond plat sur lequel il reposera désormais, et on remplit celle-ci d'un bon mélange réfrigérant, capable de maintenir -15° à l'intérieur du flacon.

On laisse alors tomber lentement 0,9 molécule-gramme d'acroléine pure stabilisée, exempte de disacryle (ou d'aldéhyde crotonique) en solution dans 5 à 6 volumes d'éther, solution refroidie à -20° . L'opération doit durer 3 à 4 heures, pendant lesquelles il est nécessaire d'agiter violemment le flacon ; cette agitation est faite à la main, en imprimant à la terrine qui porte tout l'appareil un mouvement de translation rapide.

Pendant les dernières minutes, on peut laisser remonter la température vers 15° en supprimant le mélange réfrigérant.

Quand l'opération a été bien conduite, le contenu du

flacon est incolore ; les impuretés du magnésium sont précipitées au fond.

Le liquide se sépare souvent en deux couches ; quand la couche inférieure est trop abondante ou semi-solide, c'est l'indice d'un mauvais rendement.

Après un repos de 18 heures, on décompose par l'eau la combinaison magnésienne. A cet effet, on ajoute, lentement d'abord, plus vite ensuite un peu moins d'un litre d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, et, s'il reste encore un peu de magnésie, la quantité d'acide chlorhydrique juste nécessaire pour la dissoudre. Il est inutile de refroidir.

Traitement de la solution éthérée. — Le nombre d'appareils qu'il est possible de surveiller utilement est très élevé ; j'ai parfois opéré sur dix flacons à la fois. Aussi est-il avantageux de traiter en même temps les solutions provenant des divers appareils, et même de joindre les résultats de plusieurs opérations. J'ai ainsi traité le produit de 30 flacons soit 30 litres d'eau et 30 litres d'éther pour obtenir 1.300 grammes de méthylvinylcarbinol.

Les parties aqueuse et éthérée sont séparées par décantation ; la solution éthérée, légèrement ammoniacale est neutralisée par agitation avec une solution chlorhydrique faible, puis séchée en présence de carbonate de potasse qu'il est bon de renouveler 3 fois en 6 jours. Elle contient alors assez peu d'eau pour que celle-ci soit intégralement entraînée à l'évaporation de l'éther. Cette condition est d'ailleurs indispensable car les alcools attendus donnent avec l'eau des azéotropiques.

La partie aqueuse est en général jetée sauf s'il s'agit des deux premiers termes. Pour ceux-ci, on distille la solution aqueuse jusqu'à ce que le thermomètre marque 100°, tout l'alcool est alors entraîné. On rectifie de nouveau le distillat, isole l'azéotrope eau-alcool, et sèche celui-ci par le car-

bonate de potasse en présence d'un grand excès d'éther. On joint alors cette portion à la portion éthérée.

J'ai récupéré ainsi 2 à 3 o/o d'éthylvinylcarbinol ; dans le cas du méthylvinylcarbinol, miscible à l'eau en toute proportion, la quantité de produit récupéré dépasse 20 o/o le traitement de la partie aqueuse est indispensable.

La rectification de la solution éthérée doit être effectuée à l'aide d'une bonne colonne de Dupont avec rétrogradateur, ce qui permet, sans entraînement d'alcool, même pour les premiers termes, un débit horaire de deux litres. Ce débit doit être réduit dès que le résidu ne contient plus 50 o/o d'éther. Il convient alors de poursuivre la rectification sous des pressions décroissantes, entre 760 et 50 mm. le distillat étant recueilli dans un récipient bien refroidi. A partir du second terme, on peut pousser le vide un peu plus loin ; il convient d'arrêter lorsque, sous la pression finale le thermomètre s'est élevé de 80° environ ; il ne reste alors plus d'alcool, le résidu semble contenir un dimère de l'alcool cherché ; chauffé vers 350°, il donne lentement un peu d'acroléine.

Il ne reste plus qu'à rectifier de nouveau le distillat cette fois à la pression ordinaire.

Rendements. — Voici les meilleurs rendements que j'ai obtenus ; ils sont calculés par rapport à l'aldéhyde : par rapport à l'alcoylhalogène, il convient d'en retrancher 25 à 30 o/o.

Méthylvinylcarbinol . . .	60 o/o .	de l'acroléine.
Ethylvinylcarbinol . . .	65 o/o .	»
Propylvinylcarbinol . . .	60 o/o .	»
Butylvinylcarbinol . . .	45 o/o .	»
Ethylpropénylcarbinol . .	70 o/o .	de l'aldéhyde crotonique.

Les causes auxquelles j'attribue les mauvais rendements parfois observés sont :

Le manque d'homogénéité au moment de la condensation.

L'élévation de température pendant cette opération.

L'excès d'acroléine.

La présence de disacryle dans l'acroléine.

La destruction de l'alcoolate magnésien mixte par un acide trop concentré (j'ai finalement proscrit l'emploi d'acide chlorhydrique, sauf tout à la fin).

La distillation préliminaire du résidu éthéré sous des pressions trop élevées.

Pour la préparation du premier terme, un excès simultané d'acroléine et de magnésium est nuisible ; il peut amener la formation d'un peu d'alcool allylique au moment de la destruction par l'eau ; cet alcool est tout à fait inséparable du méthylvinylcarbinol.

Pratiquement, avec les proportions indiquées, il ne subsiste pas trace d'acroléine dans les produits de la réaction ; cet écueil est évité.

Malgré tout, il reste encore bien des inconnues dans le problème, et certaines opérations ont, sans cause apparente, donné des rendements défectueux.

2^e Conditions d'isomérisation du méthylvinylcarbinol et de ses dérivés.

Beaucoup de réactions du méthylvinylcarbinol et de son isomère l'alcool crotylique sont anormales. J'entends par là que les produits qui dérivent de l'un d'eux dans certaines réactions sont, partiellement tout au moins, ceux auxquels on se serait logiquement attendu si l'on était parti de l'autre. Cependant, certaines réactions sont bien normales sur les deux isomères.

Rappelons d'abord quelques faits observés avant moi :

Réactions normales. — Sous l'action de l'anhydride acétique, ou de l'acide acétique, l'alcool crotylique donne

l'acétate de crotyle (Charon) ⁽¹⁾. L'action de l'acétate de sodium sur le bromure de crotyle conduit à l'acétate de crotyle également (Charon).

Réactions anormales. — L'action du formiate de sodium sur ce même bromure donne, à côté du formiate de crotyle (réaction normale) de l'érythrène (Charon).

Sous l'action de l'acide chlorhydrique, l'alcool crotylique et le méthylvinylecarbinol donnent un même chlorure, qui, d'après Baudrenghien (*loc. cit.*) est un mélange des deux chlorures primaire et secondaire.



J'ai complété cette série de réactions par celles qui vont suivre.

a) *Déshydratation du méthylvinylecarbinol.*

Elle sera vue en détail plus loin. Le produit principal est l'érythrène.

b) *Déshydratation de l'alcool crotylique.*

Effectuée dans les mêmes conditions que celle de l'isomère secondaire, elle a fourni également de l'érythrène ; celui-ci a été caractérisé par le point de fusion de l'un des tétrabromures (Inactif F : 118°).

c) *Isomérisation partielle du méthylvinylecarbinol en alcool crotylique.*

La portion soluble dans l'eau des sous-produits de la déshydratation catalytique du méthylvinylecarbinol, dont nous verrons plus loin la séparation, a été rectifiée avec une puissante colonne. J'ai ainsi récupéré l'alcool secondaire non déshydraté.

(1) CHARON, *Annales de Chimie* (7), 17, 1899, p. 217.

Eb. : 96° - 97° ; $D_4^{22} = 0,8330$; $n_D^{22} = 1,4139$; R. M. = 21,60; Th. : 21,64 et 21,76;

mais j'ai trouvé aussi de l'alcool crotylique :

Eb. : 117° - 120° ; $D_4^{18} = 0,8540$; $n_D^{18} = 1,4270$; R. M. = 21,64; Th. : 21,64 et 21,76

d) *Passage à l'éther halogéné.*

Dans 50 g. de tribromure de phosphore additionnés d'une goutte de pyridine, j'ai laissé tomber goutte à goutte et en agitant 30 g. de méthylvinylcarbinol + 10 o/o de pyridine suivant la technique de M. Kirmann (¹). Le bromure obtenu a été distillé d'abord sous 120 mm. pour le séparer des matières phosphoreuses, puis à la pression atmosphérique. C'est le bromure de crotyle exempt d'isomère secondaire. Il bout à 104° - 105° , soit un peu plus haut que le bromure de Charon. L'éthérification bromhydrique de l'alcool secondaire est totalement anormale.

e) *Saponification du bromure de crotyle.*

Le bromure résiste bien aux solutions concentrées de potasse à l'ébullition, ainsi qu'à la potasse sèche à chaud ; au contraire, il se laisse saponifier lentement par les solutions étendues de carbonate à l'ébullition. De cette saponification résultent les deux alcools ci-dessous :

Le méthylvinylcarbinol : Eb. : 96° - 97° ; $D_4^{22} = 0,8350$; $n_D^{22} = 1,4142$.

L'alcool crotylique : Eb. : 118° - 119° ; $D_4^{22} = 0,8461$; $n_D^{22} = 1,4253$.

La saponification du bromure de crotyle est donc partiellement anormale. L'alcool secondaire constitue 60 o/o de l'ensemble environ.

(¹) KIRMAN, *Bull. Soc. Ch.* (4), XXXIX, 1926, p. 698.

f) *Action de la potasse alcoolique sur le bromure de crotyle.*

A l'inverse de la potasse aqueuse, la potasse alcoolique réagit très facilement. Il ne se dégage aucun carbure, mais il se forme un mélange d'éthers-oxydes dont aucun ne bout au point indiqué par Charon pour l'oxyde d'éthyle et de crotyle.

Cet auteur indique en effet 90° ; or l'éther que j'ai obtenu bout entre 77° et 100° , mais presque en totalité entre 99° et 100° . L'éther de Charon semble donc être une portion moyenne contenant deux isomères.

L'éther-oxyde bouillant bas n'était pas en proportion suffisante pour être isolé à l'état pur ; c'est probablement :



Sa présence est rendue plausible par le fait que les diverses portions $77-88^{\circ}$, $88-89^{\circ}$, $99-100^{\circ}$ ont les mêmes réfractations moléculaires.

Fraction $77^{\circ}-88^{\circ}$; $D_4^{22} = 0,7704$; $n_D^{22} = 1,3935$; R. M. = 31,00 ; Th. : 31,01.

Fraction $88^{\circ}-99^{\circ}$; $D_4^{22} = 0,7803$; $n_D^{22} = 1,3990$; R. M. = 31,01.

Fraction $99^{\circ}-100^{\circ}$; $D_4^{22} = 0,7870$; $n_D^{22} = 1,4050$; R. M. = 31,14.

L'éther bouillant à $99-100^{\circ}$ est vraisemblablement l'éthylène primaire :



Analyse :

Subst. : 0,2258 ; CO_2 : 0,5931 ; H_2O : 0,2461 ; C/o : 71,63 ; H/o : 12,11 ; Th. : 72,00 et 12,00

La densité indiquée par Charon semble un peu trop forte, son point d'ébullition nettement trop bas.

La réaction de la potasse alcoolique (ou de l'éthylate de sodium) est donc elle aussi partiellement anormale ; mais ici le dérivé secondaire ne se fait qu'en très faible quantité.

g) *Passage aux dérivés métalliques..*

A chacun des alcools primaire et secondaire pris séparément, j'ai ajouté de la baryte anhydre en défaut. L'alcool distillé en présence de baryte a les mêmes constantes qu'avant ; il en est de même également de celui que l'eau régénère de la combinaison métallique. Le passage des alcools à leur dérivé métallique et le retour à l'alcool sont donc des réactions normales.

h) *Action de l'eau, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique sur le méthylvinylcarbinol.*

Sachant que l'acide chlorhydrique éthérifie anormalement le méthylvinylcarbinol, et que l'eau saponifie les éthers crotyliques des hydracides en une réaction partiellement anormale, on pouvait espérer, en faisant bouillir longuement l'alcool secondaire avec l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, l'isomériser partiellement en alcool primaire. La proportion des deux alcools devait être voisine de celle obtenue dans la saponification aqueuse du bromure de crotyle.

C'est ce que l'expérience a vérifié, mais des réactions secondaires sont venues compliquer les résultats.

100 g. de méthylvinylcarbinol ont été portés 10 heures à l'ébullition en présence de 30 g. d'eau et d'environ 1 g. d'acide chlorhydrique. Le mélange primitivement homogène s'est séparé en deux couches la plus légère étant à peu près exempte d'eau.

Le tout a été jeté dans 1 lit. d'eau ; la couche surnageante décantée a été agitée à deux reprises avec 200 cm³ d'eau, afin d'en extraire à peu près complètement les substances solubles. Quant à la couche aqueuse, jointe à l'eau d'épuisement, elle fut reprise par très peu d'éther, et celui-ci joint à la couche légère.

Les alcools contenus dans la solution aqueuse, en ont

été séparés facilement grâce aux azéotropiques qu'ils donnent avec l'eau. Le mélange de ces azéotropiques additionné de carbonate de potasse se scinde en deux couches dont la plus légère est formée par les alcools contenant encore un peu d'eau ; additionnée d'éther, elle fut séchée par le carbonate de potasse, puis par très peu de baryte anhydre.

La partie insoluble dans l'eau, diluée elle aussi d'éther a séjourné 3 jours sur le chlorure de calcium, afin d'être débarrassée des traces d'eau et d'alcools qu'elle pouvait encore contenir.

Enfin il a été procédé à la rectification de chacune des portions. Les seuls composés formant la partie soluble dans l'eau étaient :

Le méthylvinylecarbinol : Eb. : 96° - 97° .

L'alcool crotylique : Eb. 119° - 120° ; $D_4^{21} = 0,8500$; $n_D^{21} = 1,4258$.

L'alcool secondaire formait environ les $7/10^e$ de l'ensemble ; rappelons qu'il entraît pour $6/10^e$ environ dans le mélange obtenu par saponification du bromure de crotyle ; la coïncidence est d'autant meilleure qu'il n'est pas certain que l'équilibre soit atteint au bout de 10 heures de chauffe.

La partie insoluble dans l'eau contenait des traces de chlorure de crotyle (Eb. 75 - 83°), mais elle était en majeure partie constituée par un mélange de produits légers bouillant entre 120° et 145° .

Les indices et les densités de diverses fractions faites d'abord arbitrairement croissaient très lentement avec le point d'ébullition; le rapport $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{D}$ restant rigoureusement constant. J'ai pensé être en présence d'un mélange d'isomères que je me suis efforcé de séparer.

Après 6 tours de distillation, j'ai isolé :

Une fraction I : Eb. : 123° - 125° ; $D_4^{22} = 0,7975$; $n_D^{22} = 1,4185$.

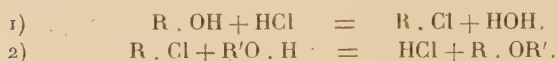
Une fraction II : Eb. : 133° - 135° ; $D_4^{22} = 0,8075$; $n_D^{22} = 1,4245$.

Une fraction III : Eb. : 143° - 144° ; $D_4^{22} = 0,8138$; $n_D^{22} = 1,4275$.

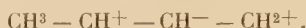
En saturant de brome une petite quantité de chacun des deux premiers éthers, et en traitant par un excès de potasse alcoolique les tétrabromures, d'ailleurs non isolés, j'ai obtenu un dérivé, non isolé lui non plus mais précipitant nettement les réactifs acétyléniques vrais. Ces faits sont d'accord avec les formules proposées pour les deux éthers-oxydes.

Les quantités d'éthers-oxydes I, II et III, sont entre elles comme les nombres 2, 6 et 2 environ.

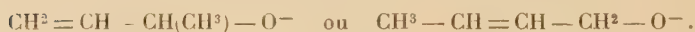
Pour interpréter leur formation, j'envisage un mécanisme tout à fait semblable à celui de la réaction de Williamson.



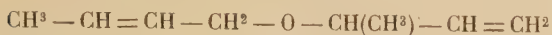
Dans notre cas, l'ion R est l'ion multipolaire dont il a été question dans la partie théorique :



Quant à l'ion R'O, ce peut être l'un ou l'autre de ceux-ci :



En effet, ces ions ne peuvent provenir que de l'activation des alcools existant dans le milieu, ceux-ci donnent le même ion multipolaire lorsque OH se sépare de C^4H^7 mais des ions C^4H^7O différents si c'est H qui s'ionise. De l'union des deux ions C^4H^7O et de l'ion tripolaire C^4H^7 , résultent les trois oxydes trouvés. Or, nous avons vu que, sur l'ion tripolaire les ions $-OR'$ se fixent de préférence en position primaire, puisque l'éthylène primaire s'obtient presque exclusivement dans l'action de l'éthylaté de sodium sur le bromure de crotyle. D'autre part les ions C^4H^7O provenant de l'alcool secondaire sont bien plus nombreux que les autres, puisque cet alcool constitue 100 o/o de l'ensemble au début et encore 70 o/o à la fin de l'opération ; l'éther primaire-secondaire :



doit donc se faire en majorité, ce que l'expérience avait vérifié. Ce résultat semble une bonne confirmation à la fois de la théorie de la synionie, et de l'interprétation de Williamson.

3^o L'éthérification du méthylvinylcarbinol et de l'alcool crotylique par les acides organiques.

La légitimité et la fécondité de l'emploi des théories ioniques m'ayant semblé suffisamment démontrées par les résultats précédents, je n'ai pas hésité à y recourir pour essayer d'éclaircir un problème encore obscur, celui de l'éthérification par les acides organiques. Les raisonnements qui m'ont permis d'y arriver ont été exposés à la partie théorique.

a) *Éthérification par l'acide acétique.*

Elle avait été faite sur l'alcool crotylique et s'était montrée normale ; la saponification de l'acétate de crotyle, et celle de nombreux homologues s'était montrée également normale.

J'ai donc seulement étudié le cas du méthylvinylcarbinol.

Chauffé en présence d'acide acétique en excès, avec ou sans le catalyseur HCl, l'alcool secondaire a toujours donné uniquement l'acétine normalement attendue :



bouillant à 112°.

Celle-ci saponifiée avec ou sans catalyseur a fourni uniquement l'alcool secondaire normalement attendu. Eb. 96-97°.

J'en ai conclu que les réactions d'éthérification et de saponification toutes deux normales intéressent l'ion $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}$

et non l'ion multipolaire $C'H^7$. Le cas est donc profondément différent de l'éthérification par les acides minéraux, et de la saponification des éthers halogénés.

b) *Éthérification par l'acide trichloracétique.*

1^{re} expérience. — 70 g. d'acide trichloracétique et 20 g. de méthylvinylcarbinol ont été chauffés à 140° pendant deux heures. Le produit noircit rapidement, et il se dégage un gaz que j'ai identifié avec l'érythrène. Le résultat de l'opération est jeté dans l'eau ; l'éther-sel qui tombe au fond est saponifié, et conduit à un mélange des deux alcools isomères



Cette expérience ne suffisait pas à éclairer le mécanisme de l'isomérisation. En effet, elle n'indiquait pas si celle-ci se produisait à l'éthérification ou à la saponification, ni si elle était partielle ou totale ; dans ce dernier cas en effet, la présence de l'alcool secondaire se fût expliquée par une éthérification incomplète, et une séparation insuffisante de l'alcool en excès et de la trichloracétine ; il apparaissait donc comme indispensable d'isoler les trichloracétines.

2^e expérience. — 150 g. d'acide trichloracétique et 40 g. de méthylvinylcarbinol ont été chauffés pendant 8 heures à 100° . Dans ces conditions, le produit brunit peu, et il ne se dégage pas d'érythrène.

Lavé plusieurs fois à l'eau, puis à l'eau alcaline, il a été séché et distillé ; à part une tête qui sera étudiée plus loin, il passe à une première distillation entre 73 et 90° sous 13 mm., mais, après trois rectifications au moyen d'une très puissante colonne, la portion $73-90^\circ$ se scinde en deux fractions bouillant deux fois de suite dans le même intervalle.

Celles-ci sont constituées par les deux trichloracétines secondaire et primaire presque rigoureusement séparées :

la trichloracétine du méthylvinylcarbinol :

Eb. : $74^0.74^{05}$ sous 12 mm. 5 ; $D_4^{20} = 1,2990$; $n_D^{22} = 1,4588$;

R. M. = 45,99 ; Th. : 45,70 et 46,04.

Analyse :

Subst. : 0,2892 ; NO^3Ag N/10 : 49,75 ; KCNS N/10 : 9,90 ;
Cl o/o : 48,92 ; Th. : 48,73.

le trichloracétate de crotyle :

Eb. : $89^0.89^{05}$ sous 12 mm. 5 ; $D_4^{22} = 1,3130$; $n_D^{22} = 1,4710$;

R. M. = 46,30 ; Th. : 45,70 et 46,04.

Analyse :

Subst. : 0,2304 ; NO^3Ag N/10 : 39,80 ; KCNS N/10 : 8,10 ;
Cl o/o : 48,84 ; Th. : 48,73.

La trichloracétine primaire a, comme la bromhydrine une exaltation de la réfraction moléculaire ; elle est ici légèrement plus faible.

L'anomalie de l'éthérification est un autre point commun entre l'acide trichloracétique et les hydracides ; nous en rencontrerons d'autres encore. La trichloracétine secondaire forme environ 55/100 de l'ensemble.

Le mécanisme n'était pas encore tout à fait élucidé. On pouvait en effet supposer que l'acide trichloracétique éthérifie pour 55/100 à la manière de l'acide acétique, c'est-à-dire sans transposition, et pour 45/100 à la manière de l'acide bromhydrique, c'est-à-dire avec transposition totale.

S'il en était ainsi, l'éthérification de l'alcool crotylique par l'acide trichloracétique devait sembler normale, les deux mécanismes conduisant l'un et l'autre au trichloracétate de crotyle.

3^e expérience. — 70 g. d'acide trichloracétique et 20 g. d'alcool crotylique ont été traités comme ci-dessus ; les résultats ont été tout à fait identiques.

Trichloracétine secondaire : 50 à 55/100.

Trichloracétine primaire : 45 à 50/100

Le seul mécanisme restant possible était celui-ci :

L'acide trichloracétique éthérifie uniquement par ses ions H, c'est-à-dire comme les hydracides en libérant l'ion tripolaire C^4H^7 ; mais ici le radical $OCO-CCl^3$ se fixe non plus sur un seul pôle de cet ion, mais à la fois sur les deux pôles positifs, et en proportion déterminée sur chacun d'eux, du moins si l'on opère dans des conditions comparables.

La vérification de cette hypothèse était d'une importance capitale pour la confirmation de la légitimité des théories ioniques.

Celles-ci semblent en effet devoir s'imposer si, dans des réactions faites sur des composés différents, mais dans le même milieu et à la même température, et ces composés étant susceptibles de fournir les mêmes ions, on obtient toujours les mêmes résultats. Ceux-ci ne dépendront en effet que des ions mis en présence dans des conditions bien déterminées, ce qui est précisément le critère d'une réaction d'ions.

Les deux alcools isomères avaient déjà donné des résultats identiques, mais il m'a semblé encore plus probant d'étudier un cas dans lequel la réaction ne pouvait s'interpréter que par l'intervention nécessaire de l'ion multipolaire C^4H^7 .

4^e expérience. — J'ai préparé le trichloracétate de potassium en neutralisant 80 g. d'acide trichloracétique par la potasse en présence d'héliantine, le sel obtenu étant desséché dans le vide à 100° . Sur ce sel, j'ai fait réagir 50 g. de bromure de crotyle dissous dans un grand excès d'acide trichloracétique. Le tout fut maintenu à 100° , de sorte que des conditions de température et de milieu très voisines de celles où s'étaient faites les éthérifications se trouvèrent réalisées.

La réaction est assez lente à cause de l'insolubilité du

trichloracétate de potassium ; après quatre heures, le contenu du ballon dans lequel j'avais opéré fut traité comme dans les expériences précédentes.

J'ai encore retrouvé les mêmes résultats :

50 à 55/100 d'éther secondaire : Eb. : 74^0-75^0 sous 12 mm. 5 ; $D_4^{22} = 1,2940$; $n_D^{22} = 1,4589$.

40 à 45/100 d'éther primaire : Eb. : $88^0,5-89^0,5$; $D_4^{22} = 1,3158$; $n_D^{22} = 1,4715$.

Afin de répondre à une dernière objection, j'ai enfin vérifié que les deux trichloracétines ne s'isomérisent pas l'une en l'autre, même bien au-dessus de 100^0 .

M'étant assuré que les acides bromhydrique et trichloracétique se comportent d'une façon analogue, je me suis demandé si la réaction :



n'était pas réversible. J'ai donc essayé de la réaliser dans l'autre sens. A vrai dire, l'expérience ne fut pas concluante. En chauffant un mélange de trichloracétine primaire et de bromure de sodium, j'ai pu percevoir une odeur proche de celle du bromure de crotyle, mais non isoler cet éther. En surchauffant, il se dégage de l'érythrène, résultat dans lequel le bromure de sodium n'intervient pour rien, mais qui montre que la déshydratation partielle du méthylvinylcarbinol, observée dans la première expérience se fait par un mécanisme analogue à celui admis pour la déshydratation de l'alcool éthylique par l'acide sulfurique. Nous allons voir une autre analogie.

Étude du produit de tête obtenu dans l'éthérification trichloracétique. — Dans l'éthérification du méthylvinylcarbinol, j'ai rencontré une petite quantité d'un corps bouillant entre 24 et 40^0 sous 12,5 mm. et qui, rectifié de

nouveau à la pression atmosphérique, s'est révélé comme un mélange des éthers biseconde et secondaire-primaire déjà rencontrés, mélange où le second prédomine nettement.

Fraction 123⁰-125⁰ : $D_4^{20} = 0,8000$; $n_D^{20} = 1,4175$; R. M. = 39,69 ; Th. : 39,82 et 39,85.

Fraction 133⁰-135⁰ : $D_4^{20} = 0,8070$; $n_D^{20} = 1,4235$; R. M. = 39,89.

Le troisième éther bouillant à 144° faisait ici complètement défaut.

Voici comment j'interprète la formation de ces éthers dans l'esprit de la théorie de Williamson. Il se fait la réaction :



Ici, l'ion R est l'ion multipolaire C^4H^7 , $\text{R}'\text{O}$ est constitué uniquement par $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{O}-$ puisqu'il n'y a guère que l'alcool secondaire en présence, la saponification de l'éther primaire dans les conditions de l'expérience étant extrêmement lente comme nous le verrons.

En tenant compte de la fixation sélective du groupement $\text{O} - \text{C}^4\text{H}^7$ sur le pôle primaire de l'ion multipolaire, on explique très bien la nature et les proportions relatives des deux éthers.

Dans l'éthérification de l'alcool crotylique, j'ai opéré sur de plus petites quantités de matière, aussi n'ai-je pu isoler plusieurs éthers à l'état pur. Je n'ai rien trouvé bouillant aux environs de 124°, mais environ 2 cm³ d'un liquide distillant de 131 à 144°, mais en majorité vers 144°, qui semble bien être un mélange des éthers secondaire-primaire et biprimaire, où le second domine.

Les constantes de cette fraction sont les suivantes :

Eb. : 131⁰-144⁰ ; $D_4^{20} = 0,8190$; $n_D^{20} = 1,4281$; R. M. = 39,79.

Elles diffèrent assez peu de celles attendues, et l'accord

semble suffisant si l'on songe à la faible quantité de matière dont je disposais.

C'est là, comme il est aisé de le voir, une nouvelle confirmation de la valeur du mécanisme proposé.

Saponification des trichloracétines. — Celle-ci s'est montrée normale sur les deux formes, comme celle des acétines, et non comme celle du bromure.

1° L'eau seule ne saponifie que très lentement à 100°.

2° L'addition de carbonate de sodium accélère peu le phénomène.

3° Les solutions aqueuses d'alcalis caustiques saponifient rapidement.

Pour éviter la présence de chloroforme dans les produits de la saponification, il convient de prendre la potasse ou bien diluée, ou bien très concentrée, et d'éviter les dilutions moyennes ; mais pour faire une étude théorique du phénomène, il vaut mieux se placer dans les premières conditions où l'acide de l'éther-sel n'est pas détruit par une réaction secondaire.

Voici les résultats.

La trichloracétine bouillant bas a conduit uniquement au méthylvinylcarbinol. Eb. 97° très pur.

L'autre a donné uniquement l'alcool crotylique, et c'est cet échantillon qui m'a paru le plus pur de ceux que j'ai eus entre les mains.

Voici ses constantes :

Eb. : 119°-120° ; $D_4^{21} = 0,8500$; $n_D^{21} = 1,4260$; R. M. = 21,79 ;
Th. : 21,64 et 21,76

Il semble donc que le point d'ébullition publié par Charon soit trop bas de deux degrés environ, car les alcools que j'ai obtenus par quatre méthodes différentes bouillent tous vers 119°.

4^o Géraniol et linalol.

Ces deux alcools isomères se rattachent aux vinylcarbinols dont ils ne diffèrent que par la méthylation d'un carbone, ce qui en fait un couple primaire-tertiaire. L'éthérification par HCl, CH^3COOH , CH^3COCl , etc. a fait l'objet de nombreux travaux dont aucune conclusion générale ne semble s'élever, si ce n'est que les isomérisations sont très fréquentes dans la série. Celles-ci sont de deux sortes :

a) La migration allyl-propénylique ou propényl-allylique d'un hydrogène du groupement diméthylvinyle terminal.

b) La transposition allylique de l'oxyhydrile ou des substituants négatifs qui le remplacent.

J'ai étudié l'éthérification de ces deux alcools par le tribromure de phosphore en présence de pyridine, sans me préoccuper des migrations allyl-propényliques de H, lesquelles conduisent à des mélanges d'isomères inséparables par distillation.

L'expérience fut entreprise avec des produits commerciaux qui ne présentaient pas le caractère de pureté nécessaire pour un travail de grande précision, et j'expose sans grande garantie les résultats trouvés.

Éthérification du géraniol (du citrol).

Des produits de cette réaction, j'ai isolé : 1^o un carbure dont voici les constantes :

Eb. : 34^o sous 3 mm. ou 62^o sous 12 mm. ; $D_4^{22} = 0,8175$; $n_D^{22} = 1,4780$.

2^o Un bromure bouillant à 101-102^o sous 12 mm. et dont la rectification s'accompagne dans les premiers tours d'une décomposition partielle avec production d'un autre carbure :

Eb. : 65^o sous 12 mm. ; $D_4^{22} = 0,8340$; $n_D^{22} = 1,4784$.

Éthérification du linalol (rosé).

J'ai isolé un carbure :

Eb. : 37° sous 3 mm. ou 69° sous 12 mm. ; $D_4^{22} = 0,8477$; $n_D^{22} = 1,4815$.

et un bromure qui paraît identique au précédent.

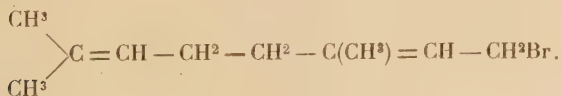
Je n'ai pas cherché à identifier les carbures, ni même à déterminer leur formule brute. Ce sont vraisemblablement des terpènes ou des mélanges de terpènes qu'il eut été téméraire de prétendre étudier sans être spécialisé dans ce domaine.

Quant au bromure dont les deux échantillons se montrèrent très voisins, il fut purifié avec soin, ce qui exigea de nombreuses rectifications. Voici ses constantes :

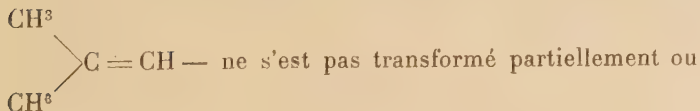
Eb. : 101-102° sous 12 mm. ; $D_4^{22} = 1,0940$; $n_D^{22} = 1,4858$; R. M. = 56,16 ; Th. : 55,22 et 55,31.

L'exaltation est bien celle prévue pour un bromure d'allyle en C^{10} si l'on extrapole les résultats de M. Bouis (*Loc. cit.*).

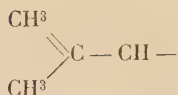
Le point d'ébullition, intermédiaire entre celui du linalol et celui du géraniol, fait pencher vers une formule où le brome est primaire ; le bromure commun au linalol et au géraniol aurait donc probablement la formule :



Mais rien ne permet d'affirmer que le groupe



totalement en



Le bromure a une odeur de géranium très prononcée, non piquante.

Le brome y est si mobile que l'analyse a pu en être faite en faisant passer l'halogène à l'état de bromure de potassium par l'action de la potasse alcoolique. Ce sel a été alors dosé volumétriquement.

Subst. : 0,4041 ; NO^3Ag N/10 : 20,00 ; KCNS N/10 : 1,41 ; Br o/o : 36,80 ; Th. : 36,86.

Le brome réagit immédiatement à froid sur l'acétate de sodium. Il se fait un carbure identique à celui qui provient de sa décomposition spontanée à la distillation, et une acétine

Eb. : 115° sous 12 mm. ; $D_4^{22} = 0,9004$; $n_D^{22} = 1,4500$; R. M. = 58,49 ; Th. : 58,42.

Masse moléculaire par indice de saponification : 194 Th. : 196.

L'odeur est agréable. Cette acétine semble bien être l'acétate de géranyle ; elle n'est pas accompagnée d'acétate de linalyle.

Sa saponification a régénéré un alcool ayant les constantes physiques du géraniol.

Il résulte donc de cette étude sommaire que les conditions d'isomérisation semblent être les mêmes que pour le premier terme de la série, le méthylvinylcarbinol. Ici, comme là, l'éthérification bromhydrique est anormale sur l'un des alcools, la saponification de l'acétine est normale.

CHAPITRE DEUXIÈME

DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS α ÉTHYLÉNIQUES. OBTENTION DE CARBURES ÉRYTHRÉNIQUES.

Si l'on n'avait égard qu'à la quantité, on pourrait dire que les résultats obtenus sont fort bons.

Malheureusement, il y a, sauf exception, production simultanée de plusieurs hydrocarbures isomériques (isomères stériques et isomères de position), et il n'est pas nécessaire d'insister ici sur les difficultés presque insurmontables que présente la séparation de tels mélanges.

Je n'ai donc pas pu arriver, la plupart du temps, à des carbures bouillant bien, alors que cependant leurs indices de brome et leurs réfractions moléculaires étaient convenables.

Toutefois, il m'a été possible par la suite de préparer avec cette matière première des dérivés qui, grâce à leur cristallisation, se purifiaient aisément (bromures, érythrites, etc.) et c'est en cela que ces préparations présentent de l'intérêt.

M. Dumoulin ⁽¹⁾ qui, après mes premières publications a effectué l'oxydation permanganique des carbures de déshydratation afin d'en établir la structure a publié des résultats en bon accord avec les miens.

1^o Description de l'expérience.

Les alcools α éthyléniques n'avaient jusqu'ici été déshydratés que par le bisulfate de potasse. Reif ⁽²⁾, qui a effectué cette déshydratation, l'a décrite comme une opération pénible et donnant de mauvais rendements.

(1) DUMOULIN, *Loc. cit.*

(2) REIF, *Loc. cit.*

Il obtenait en effet les carbures avec un rendement de 15/100, à condition de n'opérer que sur 3 g. d'alcool à la fois.

J'avais eu un peu mieux, dans le cas du méthylvinylcarbinol, par l'emploi de l'anhydride phosphorique. Enfin le chlorure de zinc m'avait donné des rendements du même ordre dans le cas de l'éthylpropénylcarbinol.

Finalement, j'essayai l'action catalytique de l'alumine.

Préparation du catalyseur. — Je m'adressai d'abord à l'action de l'ammoniaque sur un sel d'aluminium ; un catalyseur ainsi préparé s'est toujours montré peu actif. A 265°, il m'a permis d'obtenir l'érythrène avec un rendement à peine supérieur à 20/100.

J'ai choisi enfin l'alumine précipitée d'un aluminat alcalin par l'action de l'anhydride carbonique. Les matières premières sont l'aluminat de soude commercial et le gaz carbonique pur industriel. Le précipité est lavé une dizaine de fois à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 120°.

La masse spongieuse ainsi obtenue est pulvérisée, et, sous cette forme servira au remplissage du tube à catalyse.

Appareil. — Le tube à catalyse est un tube en pyrex de 20 mm. de diamètre, de 50 cm. de longueur, étiré à une extrémité. Le remplissage s'opère ainsi : 2 cm. de coton de verre, 2 cm. de pierre ponce granulée, 2 cm. d'alumine, puis alternativement la pierre ponce et l'alumine ; enfin 2 cm. de coton de verre. Il faut laisser un léger vide entre le dernier tampon de coton de verre et la dernière plage de ponce ; en effet il faut pouvoir d'une part glisser le réservoir d'un thermomètre, d'autre part homogénéiser la masse.

On ferme le tube en son gros bout par un bouchon à deux trous laissant passer, l'un un thermomètre 0-400°, l'autre une petite allonge qui servira à l'introduction de

l'alcool. Quand le tout est en place, on fait tourner le tube plusieurs fois sur lui-même, ce qui mélange l'alumine et la ponce et donne au catalyseur une très grande surface d'action. Le tube est alors introduit dans un four cylindrique à résistance électrique bien calorifugé, et progressivement chauffé vers 300° tandis qu'un léger courant d'air qui le traverse en balaye l'humidité. On porte le tube à 360°.

On relie alors la petite allonge à un vase de Mariotte à pointeau réglable, rempli de l'alcool à déshydrater, et l'extrémité effilée du tube à catalyse à un réfrigérant descendant qui condensera l'eau, l'alcool non déshydraté et ses produits de déshydratation.

Marche d'une opération. — Pour le premier terme, le carbure attendu est gazeux ; il conviendra donc de modifier quelque peu le dispositif ainsi qu'il sera vu à un chapitre spécial destiné à l'étude de l'érythrène.

Pour les autres alcools, les produits condensés sont simplement reçus dans un flacon ne communiquant avec l'extérieur que par un tube effilé, de façon à éviter l'évaporation du carbure. Ce flacon est refroidi.

La partie aqueuse est distillée partiellement pour en extraire le peu d'alcool dissous ; à ce distillat, on ajoute un peu de carbonate de potasse, ce qui amène la séparation de l'alcool, et l'on joint celui-ci à la partie surnageante. L'ensemble est alors séché au carbonate de potasse, puis rectifié grossièrement. On sépare ainsi cinq fractions :

- 1° Le mélange des carbures.
- 2° Un mélange carbures-eau-alcool.
- 3° L'alcool non déshydraté.
- 4° Un mélange d'alcool et de produits de condensation.
- 5° Un résidu peu volatil.

Les fractions 2 et 3 pourront telles quelles repasser sur le catalyseur les fractions supérieures paralysaient son action.

Résultats généraux. — Le bilan de la déshydratation sera étudié dans chaque cas particulier ; disons cependant que 360° semble être une bonne température, mais que, dès 250° la déshydratation est déjà très avancée.

A 360°, un débit de 1 g. d'alcool par minute conduit en moyenne à un rendement en carbure de 50 o/o après un seul passage sur le catalyseur on récupère environ 25 o/o d'alcool non déshydraté, 5 o/o de la fraction 4, 10 à 15 o/o de produits condensés. Avec l'éthylpropénylcarbinol, le rendement en carbure approche 90 o/o, et, compte tenu de l'alcool récupéré, il est presque quantitatif ; il se fait très peu de produits de condensation.

Dans les autres cas, on ne peut guère espérer mieux que 65 o/o, car chaque passage sur le catalyseur fournit un nouveau déchet de 20 o/o.

M. Dumoulin, qui a effectué presque en même temps que moi-même une partie de ces expériences, opérait à une température nettement plus basse, et à un débit bien moins rapide ; mais il ne semble pas que le rendement en soit modifié, pas plus que la nature des produits de la réaction (1).

20 Déshydratation catalytique de l'éthylvinylcarbinol. Le 1.méthylérythrène.



Le mélange des carbures. — On trouve décrit un méthylérythrène bouillant à 42°, et donnant plusieurs tétrabromures dont l'un, solide, fond à 114°. Il s'agit sans doute de l'isomère trans.

Il me fut donc aisé de vérifier que ce méthylérythrène forme la majeure partie du carbure brut obtenu avec un

(1) DUMOULIN, *Loc. cit.*

rendement de 70/100 dans la déshydratation catalytique de l'éthylvinylecarbinol. Mais je dus constater bientôt qu'il y est accompagné d'isomères, car le carbure brut, bien privé d'eau bout de 38 à 48°. Toutefois, la majeure partie passe de 39 à 43°.

Je suis arrivé assez rapidement mais non pas sans déchet à une fraction bouillant deux fois de suite entre 39 et 43°, et sur celle-ci, j'ai essayé en vain de nouveaux fractionnements, ne réussissant qu'à séparer deux nouvelles portions passant l'une et l'autre entre 39 et 43°, mais la première presque intégralement vers 40°, la seconde presque intégralement à 42°.

Les constantes de ces deux échantillons sont légèrement différentes :

Eb. : 40°; $D_4^{20} = 0,6798$; $n_D^{20} = 1,4210$; R. M. = 25,32.

Eb. : 42°; $D_4^{20} = 0,6830$; $n_D^{20} = 1,4280$; R. M. = 25,61.

Le second a, à très peu près les constantes publiées du méthylérythrène, le premier a une exaltation de la réfraction moléculaire (R. M. Th = 24,37) suffisante pour être un carbure érythrénique, bien que plus faible que celle du second.

L'une et l'autre fraction, additionnée de quatre atomes de brome par molécule donne, entre autres choses le tétra-bromure solide F. 114°, mais la première en donne moins que la seconde.

L'une et l'autre ne fixe à — 20° que deux atomes de brome par molécule et les mélanges de dibromures obtenus semblent à peu près identiques.

L'explication la plus simple de ces faits c'est d'admettre que l'échantillon bouillant bas est constitué en majorité par l'isomère cis, l'autre étant le trans à peu près pur ; mais cette hypothèse est bien fragile. Toutefois les deux isomères de position dont j'ai constaté la présence dans le

carbure brut : le pentine 2 et l'éthylallène, bouillent l'un et l'autre au-dessus de 42° , et on ne saurait leur imputer un abaissement du point d'ébullition du méthylérythrène.

Comme il faut sacrifier 50 o/o du carbure brut pour en isoler une fraction passant deux fois de suite entre 39 et 43° (non que le carbure contienne beaucoup de chose bouillant en dehors de cet intervalle, mais parce que, très volatil, il en disparaît beaucoup au cours des manipulations), j'ai en général employé à des synthèses le carbure brut lui-même, et l'expérience a montré que les carbures étrangers n'y sont mêlés, que dans une proportion de l'ordre de 10 o/o.

Produits bouillant plus haut que l'alcool récupéré. — Ils forment 20 o/o environ du poids de l'alcool mis en œuvre ; ils bouillent de 118° à 250° et il fut pénible d'en tirer des composés définis.

J'ai tout d'abord isolé une fraction $118-145^{\circ}$, qui après trois nouveaux tours de distillation a présenté un palier très net vers $136-140^{\circ}$.

L'ultime fraction $138-139^{\circ}$ a les constantes ci-dessous :

Eb. : $138^{\circ}-139^{\circ}$; $D_4^{20} = 0,8468$; $n_D^{20} = 1,4299$; R. M. = 26,18 ;
Th. : 26,24.

Ce sont les constantes du buténylcarbinol.



J'ai de plus vérifié que le corps possède la fonction alcool primaire ; en effet, une très petite quantité a été oxydée avec ménagement par l'acide chromique, il en est résulté une aldéhyde non isolée, mais précipitant nettement le nitrate d'argent et colorant le Schiff.

Le buténylcarbinol, préparé d'abord par M. Delaby ⁽¹⁾, l'a été depuis par M. Bouis ⁽²⁾. Les constantes de ces auteurs sont en bon accord avec les miennes.

⁽¹⁾ DELABY, *Comp. rend.*, 176, 1923, p. 722.

⁽²⁾ BOUIS, *Loc. cit.*

La présence de cet alcool primaire s'explique à mon avis par une migration allylique de l'oxhydrile que l'élévation de température, et peut-être le contact du catalyseur a rendu plus mobile.

Des produits à point d'ébullition plus élevé, je n'ai rien pu séparer qui ressemble à un corps pur ; les densités de quelques fractions faites au hasard sont toutes voisines de 0,82 ce qui rend probable l'existence d'éthers-oxydes ou de carbures polyéthyléniques très condensés.

La réaction est en un mot très complexe, et il faut se résoudre à n'en tirer que le carbure monomère, d'ailleurs assez impur, et des traces de l'alcool isomérisé.

3^o Déshydratation du propylvinylcarbinol : les hexadiènes.

Le bilan de la réaction semble de prime abord très voisin de celui de la précédente.

D'une part, j'ai obtenu le carbure brut avec un rendement de 50-55 o/o ;

D'autre part, j'ai caractérisé dans la partie la plus volatile des produits de queue un alcool primaire passant à 154-156° et qui a sensiblement les constantes du penténylcarbinol :



Mais ici, le carbure monomère est encore plus complexe.

Avec le produit brut, bouillant de 71 à 85°, il ne m'a pas été possible d'obtenir le tétrabromure de 1.éthylérythrène décrit par Fournier ⁽¹⁾ et qui fond à 91°. En effet, si on sature de brome en présence d'un solvant une partie de ce carbure, il reste, après évaporation de ce solvant un liquide sirupeux parsemé de cristaux. Ceux-ci ont été essorés et purifiés par cristallisation dans le benzène saturé

(1) FOURNIER, *Bull. Soc. Ch.* (3), XV, 1896, p. 402.

à chaud puis refroidi. Tels quels, ces cristaux fondent mal de 152 à 157°, et le microscope y révèle la présence de deux espèces distinctes sur lesquelles nous reviendrons.

Ce n'est que par des cristallisations fractionnées laborieuses que j'ai pu résoudre ce mélange en ses deux constituants fondant respectivement à 162° et 185°, et qui sont l'un et l'autre des tétrabromures de 1.4. diméthylérythrène. Je n'ai obtenu le bromure de Fournier qu'en bromurant une fraction bien déterminée du carbure brut.

L'éthylérythrène de Fournier bout à 72-74° ; c'est donc dans la portion bouillant bas du carbure brut que je l'ai cherché.

J'ai isolé difficilement une fraction bouillant deux fois entre 72 et 75° c'est à peine 5 o/o du carbure brut ; voici ses constantes :

Eb. : 72⁰-75⁰ ; $D_4^{13} = 0,7152$; $n_D^{12} = 1,4416$; R. M. = 30,37 ;
Th. : 28,93.

Ce carbure a bien l'exaltation de réfraction moléculaire des érythréniqnes, et conduit, par l'action d'un excès de brome au tétrabromure fondant à 91° accompagné d'isomères liquides.

Cet échantillon contenait une quantité notable d'éthylérythrène.

La rectification des portions bouillant plus haut a été plus délicate encore. Deux paliers sont apparus ; l'un vers 77-78°, l'autre vers 82°.

J'ai tenté d'isoler deux échantillons bouillant deux fois de suite l'un de 77 à 78°, l'autre de 81,5 à 82°. J'y suis à peu près arrivé, et voici les constantes des deux fractions :

Eb. : 77⁰-78⁰ ; $D_4^{13} = 0,7167$; $n_D^{13} = 1,4450$; R. M. = 30,60 ;
Th. : 28,93.

Eb. : 82⁰ ; $D_4^{22} = 0,7179$; $n_D^{22} = 1,4490$; R. M. = 30,64.

Le second carbure est identique au diméthylérythrène de Reif ⁽¹⁾ :

Eb. : 82° ; D = 0,7177 ; $n = 1,4463$.

Le premier n'a pu être identifié avec aucun carbure connu car le seul carbure C^6H^{10} bouillant à 77-78° décrit a des constantes différentes de celles du mien.

L'échantillon 77-78° donne, par bromuration complète à la fois le bromure fondant à 162° et celui fondant à 185°, mais ce dernier en moindre quantité, et avec eux des tétrabromures liquides.

Le carbure bouillant à 82° n'a guère fourni que le bromure fondant à 185° et des bromures liquides.

L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que le carbure brut provenant de la déshydratation du propylvinylcarbinol contenait à la fois l'un au moins des deux isomères géométriques du 1. éthylérythrène, et deux au moins des trois isomères prévus pour le 1.4. diméthylérythrène.

Ce carbure est impropre à toute synthèse ; nous verrons en effet qu'il contient, en plus des carbures déjà cités, de petites quantités d'allénique et d'acétylénique bisubstitué ; toutefois, comme les diméthylérythrènes prédominent de beaucoup, son tétrabromure brut a pu être utilement employé à la préparation du diméthylodiacétylène, carbure différant très nettement de ses isomères par ses constantes physiques, et facile à extraire de leur mélange.

Il nous faut admettre qu'il y a eu transposition presque totale du carbure normalement attendu l'éthylérythrène en diméthylérythrène ; j'interprète cette transposition comme une migration α , ε d'un atome d'hydrogène ; la présence du penténylcarbinol s'interprète par la transposition α , γ de l'oxhydrile.

(1) REIF, *Loc. cit.*

4^o **Déshydratation de l'éthylpropénylcarbinol :
le diméthylérythrène.**



La déshydratation de l'alcool a été faite par deux méthodes :

. Par le chlorure de zinc.

Par catalyse en présence d'alumine.

a) 100 g. d'éthylpropénylcarbinol ont été chauffés modérément en présence de 10 g. de chlorure de zinc. Dès que la température atteint 100°, il se produit un crépitement, et il distille un mélange hétérogène de carbure, d'eau et d'alcool.

De celui-ci, j'ai pu extraire 25 g. d'un carbure bouillant de 78° à 82°, dont voici les constantes :

Eb. : 78°-82° ; $D_4^{20} = 0,7180$; $n_D^{20} = 1,4480$.

et qui semble en grande partie constitué par le diméthylérythrène de Reif accompagné peut-être d'isomères géométriques.

J'ai de plus récupéré très peu d'alcool non déshydraté.

Le rendement en carbure momomère est assez faible ; mais le carbure est à peu près pur ; sa bromuration conduit à un tétrabromure fondant à 185° après une purification sommaire, ce qui indique un faible pourcentage de carbures différents du diméthylérythrène de Reif.

Il est resté dans le ballon où j'avais opéré un résidu peu volatil très important ; celui-ci a été quelque peu étudié.

Un premier palier vers 75° sous 9,5 mm. où 185° environ sous 760 mm. après deux tours de distillation m'a permis de séparer une fraction passant deux fois de suite entre 74 et 76° sous 9,5 mm. dont les constantes sont :

$D_4^{20} = 0,8025$; $n_D^{20} = 1,4354$

La cryoscopie lui a assigné un poids moléculaire de 166 ; et l'analyse indique 88,00 o/o de carbone et 12,03 o/o d'hydrogène ; ces chiffres sont en bon accord avec la formule $C^{12}H^{20}$ qui voudrait un poids moléculaire de 164, et, respectivement 87,8 et 12,2 o/o de carbone et d'hydrogène.

La réfraction moléculaire est trop forte pour un carbure monoéthylénique, et trop faible pour un biéthylénique, l'indice de brome a indiqué 1,45 double liaison par molécule, ce qui est bien en accord avec la réfraction moléculaire ; le carbure serait donc constitué par un mélange de dimères du diméthylérythrène comportant un nombre différent de chaînes fermées.

Les bromures dérivés de ce mélange de carbures ne sont pas distillables et ne cristallisent pas.

La quantité de dimères est à peu près équivalente à celle de monomère.

Il reste enfin une série de carbures très condensés bouillant depuis 220° sous la pression atmosphérique jusqu'à 300° sous 3 mm. ; ceux-ci ont la densité, l'aspect, l'odeur, la fluorescence verte des pétroles naturels ; la viscosité des dernières portions est énorme.

b) J'ai pensé que la déshydratation catalytique donnerait en carbure monomère des rendements au moins aussi bons que celle par le chlorure de zinc.

En effet, ce rendement s'est élevé à 86 o/o après un seul passage sur le catalyseur, et j'ai presque complètement récupéré l'alcool non déshydraté.

En tenant compte des pertes inévitables au cours des manipulations, on peut dire qu'on obtient avec un rendement de 90 o/o un carbure bouillant entre 72 et 82°. Il a qualitativement la même composition que le carbure provenant de la déshydratation catalytique du propylvinylcarbinol. Cependant, il se rapproche beaucoup plus que lui du diméthylérythrène de Reif. La fraction 72-80° est faible en effet devant la portion 80-82° ; le carbure passe en majo-

rité à 81°5. Le carbure brut ne donne plus que le tétrabromure fondant à 185° et les bromures liquides ; ce n'est que par des méthodes indirectes que j'ai pu mettre en évidence des traces d'éthylérythrène, et ce n'est aussi que dans la bromuration des têtes que j'ai rencontré, en petite quantité d'ailleurs le bromure fondant à 162°.

Le carbure dont on a séparé environ 10 o/o des têtes est assez pur pour servir de matière première à des synthèses ; les dérivés des impuretés se séparent en effet souvent facilement du produit utile au cours de ses transformations.

Déshydratation du butylvinylcarbinol. — Les résultats se sont montrés très analogues à ceux trouvés avec le propylvinylcarbinol ; le carbure brut contient les deux carbures érythréniques possibles, dont celui de Reif bouillant à 105°, et ces carbures sont accompagnés de leurs isomères alléniques ou acétyléniques ; le carbure brut précipite abondamment le chlorure mercurique aqueux ; il ne conduit à aucun tétrabromure solide ; et la potasse libre du mélange des tétrabromures liquides un diacétylénique vrai et un diacétylénique bisubstitué. J'ai renoncé à une étude plus approfondie de ce dernier carbure qui s'est montré trop complexe pour être employé avec fruit à des synthèses.

Conclusions.

L'étude minutieuse des produits de déshydratation catalytique des alcools α éthyléniques a été une opération longue et pénible. Les conclusions sont peu sûres, et on ne peut que faire des hypothèses sur la nature des carbures rencontrés. Ce qui paraît le mieux établi, c'est que les carbures érythréniques forment toujours la grosse majorité du carbure brut ; que, à côté de l'érythréniqne attendu, se trouve l'isomère érythréniqne lui aussi et qui en dérive par la transposition α , ϵ d'un atome d'hydrogène ;

qu'en plus de cet isomère de position, il existe un isomère géométrique, et des isomères de position qui ne sont pas érythréniques.

La méthode qui donne d'excellents rendements en carbure brut n'est pratiquement applicable, si l'on désire des produits d'une pureté au moins approchée, que dans trois cas :

Au méthylvinylcarbinol pour l'obtention de l'érythrène ;

A l'éthylvinylcarbinol pour l'obtention du 1.1-méthylérythrène ;

A l'éthylpropénylcarbinol pour l'obtention du 1.4. diméthylérythrène.

CHAPITRE TROISIÈME

QUELQUES DÉRIVÉS DES CARBURES ÉRYTHRÉNIQUES.

Ce chapitre comprendra seulement l'étude de quelques dérivés des carbures érythréniques linéaires dont je viens d'indiquer la préparation. Ceux de ces dérivés qu'on a pu faire cristalliser ont été obtenus à un degré de pureté convenable ; par contre, les liquides rencontrés sont, pour la plupart, ou des mélanges racémiques, ou des mélanges d'isomères différant par la configuration stérique des atomes de carbone asymétriques. Pour les liquides, je donnerai la formule plane qui me paraît la plus probable pour le corps dominant, sans que jamais le fait d'écrire cette formule implique que je sois arrivé à un isomère bien purifié, et non à un mélange inséparable par distillation.

Pour les solides, au contraire, je m'efforcerai de choisir, parmi les formules stériques possibles celle que leur origine rend le plus probable, mais, même là, le nombre d'isomères possibles est si élevé que la sûreté de mes conclusions est toute relative.

Aussi, ai-je cru devoir placer à part l'étude des dérivés

de deux carbures obtenus à un état de pureté bien plus grand, et qui, par la nature de leur symétrie abaissaient considérablement le nombre d'isomères stériques possibles ; j'ai donc renvoyé à la fin de cet ouvrage l'étude des dérivés de l'érythrène et du 1.1.4.4.tétraméthylérythrène, qui sera plutôt une étude théorique ; mais, dans le présent chapitre, je ferai état des résultats de cette étude, dont les plus généraux ont été exposés dans la première partie de ce travail.

1° Les tétrabromures des carbures érythréniques.

Ils ont été obtenus dans la plupart des cas en ajoutant lentement la quantité de brome théorique à une solution du carbure dans le tétrachlorure de carbone maintenue à 20°. L'évaporation du solvant effectuée de préférence sous pression très réduite laisse un résidu huileux, incolore ou jaune d'or souvent parsemé de cristaux. Ces cristaux sont séparés du liquide, et celui-ci est parfois distillé sous très basse pression. Le point d'ébullition s'échelonne toujours sur un long intervalle de température, mais souvent un fractionnement, même grossier, permet d'isoler des portions susceptibles de fournir lentement de nouveaux cristaux.

Les réfractions moléculaires des mélanges isomères de tétrabromures liquides sont toujours très proches des nombres théoriques, les analyses convenables. Bien que les constantes de tels corps soient d'un maigre secours pour leur identification, je les ai cependant déterminées, pensant qu'elles pourraient à l'occasion servir de repères, dans l'étude d'homologues ou d'isomères.

Tétrabromures de 1.méthylérythrène



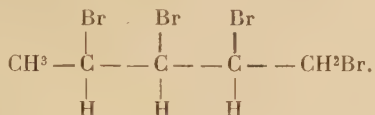
Le seul tétrabromure solide décrit fond à 114°. Je l'ai retrouvé à plusieurs reprises ; il bout à 131° sous 3 mm.

On l'obtient en petite quantité dans la bromuration directe du carbure, et avec un meilleur rendement dans la bromuration lente du dibromure trans



D'autre part, il se fait en plus grande quantité avec la fraction du carbure bouillant à 42° qu'avec celle bouillant à 39-40°, c'est-à-dire dérive plutôt du carbure trans que du carbure cis.

En vertu du principe de transbromuration, la formule la plus probable est :



Elle est aussi d'accord avec ce fait que le seul bromure solide a la constitution la plus symétrique.

Voici les constantes de la partie liquide :

Eb. : 121°-131° sous 3 mm.; $D_4^{18} = 2,3195$; $n_D^{18} = 1,5915$;
RM. = 56,56 ; Th. : 56,62.

Analyse :

Subst. : 0,2412; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 : 30,00$; $\text{KCNS N}/10 : 5,30$; Br o/o : 81,83; Th. : 82,47.

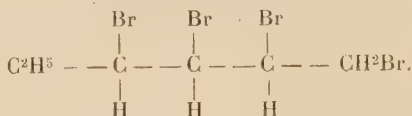
Tétrabromures d'éthylérythrène.



Le seul bromure solide connu fond à 91-92°. Je l'ai obtenu d'une part en bromurant la portion du carbure provenant de la déshydratation du propylvinylecarbinol bouillant de 72 à 75°, d'autre part en bromurant à fond un dibromure éthylénique auquel j'attribue la formule :



et qui constituait la majorité de la fraction 97-102° sous 10 mm. des dibromures provenant de la fixation de deux atomes de brome sur cette même portion 72-75°. Cette double origine, et le fait que c'est le seul parmi les tétrabromures d'éthylérythrène qui soit cristallisé, font apparaître comme vraisemblable la formule :



Aucun tétrabromure liquide ayant sûrement même formule plane n'a pu être isolé, le point d'ébullition du bromure solide est voisin de 145° sous 3 mm.

Tétrabromures de diméthylérythrène.



Celui fondant à 185° est connu depuis très longtemps ; on donne plusieurs points de fusion s'échelonnant entre 182 et 187°, mais il est certain qu'il s'agit du même corps, les légères divergences provenant sans doute de l'emploi de diverses méthodes pour déterminer le point de fusion ; j'ai moi-même trouvé 185° corrigé au tube capillaire et 185-187° au bloc de Maquenne.

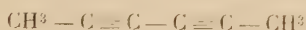
Griner ⁽¹⁾ a décrit deux autres tétrabromures fondant respectivement à 95-97° et à 64-65°, mais je n'ai retrouvé aucun d'entre eux ; par contre, j'en ai isolé deux nouveaux fondant l'un à 108°, l'autre à 162°, de sorte que si aucune erreur n'a été faite sur la nature de ces corps, il ne reste plus qu'un isomère à isoler sur les six que la théorie prévoit.

La nature des deux nouveaux bromures a été démontrée ainsi :

Une très petite quantité de matière est traitée dans un

(¹) GRINER, *Loc. cit.*

appareil distillatoire par un excès de potasse alcoolique ; il se produit ainsi un carbure diacétylénique



qui est entraîné dans les têtes de distillation de l'alcool. On distille ainsi 2 cm³ d'alcool, et ajoute 5 volumes d'eau, le diacétylénique se sépare et vient cristalliser à la surface ; il est séparé, séché sur assiette poreuse, puis on prend le point de fusion. L'expérience faite d'abord sur le bromure fondant à 185°, m'a montré que le point de fusion ainsi obtenu est extrêmement voisin de celui du carbure pur, et que l'introduction, à côté du bromure solide d'une trace de tétrabromure d'éthylérythrène abaisse le point de fusion ainsi défini de plusieurs degrés. En même temps la réaction si sensible du chlorure cuivreux ammoniacal permet de déceler des traces de diacétylénique vrai.

Les deux bromures fondant à 108° et 162° soumis séparément à cette épreuve ont conduit à un carbure fondant à 64° (au lieu de 64,5-65° pour le carbure tout à fait pur) le chlorure cuivreux n'a donné aucun précipité.

Au contraire, avec le tétrabromure d'éthylérythrène fondant à 92°, pourtant extrait des mêmes liqueurs mères, il ne se fait aucun carbure solide, et le chlorure cuivreux fournit un abondant précipité.

On pourrait enfin objecter que le bromure



donnerait les mêmes réactions que le bromure de diméthylérythrène. Mais l'origine du bromure fondant à 162° écarte pour lui une telle formule ; le point de fusion 108° de l'autre bromure semble bien bas pour un tétrabromure de diéthylacétylène ; le tétrabromure de diméthylacétylène fond en effet au-dessus de 230°.

Les formules des deux nouveaux bromures paraissent donc solidement établies.

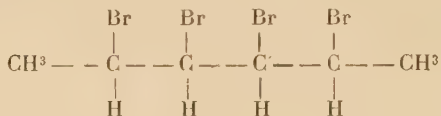
C'est de l'origine des tétrabromures que je vais essayer de déduire leurs formules dans l'espace.

Tétrabromure fondant à 185°. — On en obtient en bromurant toutes les parties du carbure brut, si l'on excepte les toutes premières têtes, mais il se fait en proportion bien plus considérable avec la fraction 80-81° que je considère comme l'isomère trans-trans.

Il constitue également la majeure partie des produits solides de la bromuration du dibromure trans :



Ce qui rend la plus probable la formule



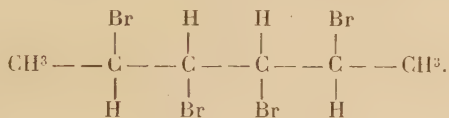
en bon accord avec un point de fusion élevé.

Le bromure peu soluble dans les solvants usuels à froid s'obtient facilement en jolis cristaux distincts. Ceux-ci affectent la forme de losanges tronqués aux extrémités du grand axe ; ils sont très lumineux entre nicols croisés, mais non irisés.

Ce bromure présentant des qualités de pureté non douteuse, j'ai mis au point avec lui un procédé de dosage de brome consistant à combiner la méthode de Baubigny et la méthode volumétrique en retour au moyen du nitrate d'argent et du sulfocyanure de potassium. L'erreur maxima calculée était inférieure à 1/200. Quatre mesures effectuées sur le tétrabromure ont donné les nombres : 79,54, 79,34, 79,50 et 79,77 0 0 de brome. Le nombre théorique est 79,60. On voit que l'erreur maxima a peu de chances d'être atteinte, aussi ai-je fait un emploi constant dans la suite de cette méthode qui demande à peine une heure pour une analyse, toutes opérations comprises.

Tétrabromure fondant à 162°. — Je l'ai rencontré d'une part dans la bromuration de la partie la plus volatile du diméthylérythrène, supposée contenir la forme cis-cis, exempt de l'isomère fondant plus haut, d'autre part dans la bromuration du dibromure trans, accompagné cette fois d'un grand excès de cet isomère.

Cette double origine, et le point de fusion élevé m'incitent à la considérer comme le second inactif indédoublable :



Il est assez difficilement séparable de l'autre inactif. J'ai fait appel à sa solubilité dans l'éther, un peu plus forte que celle de son isomère les solubilités dans l'alcool méthylique sont au contraire voisines.

J'ai donc traité leur mélange par un défaut d'éther. La solution évaporée à sec laisse un résidu qui est soumis à la cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique anhydre. Souvent, la liqueur mère contient encore deux bromures solides différents dont nous verrons tout à l'heure l'extraction.

On peut également séparer les deux inactifs par sublimation fractionnée ; il se sublime d'abord de fines lamelles, parallélipipèdes obliques très aplatis fondant nettement à 162°.

De ses solutions benzéniques, le bromure cristallise en lamelles semblables à celles obtenues par sublimation, mais beaucoup plus petites. Elles sont peu lumineuses entre nicols croisés. Au microscope polarisant, on distingue très bien, dans un mélange brut fondant de 152 à 157°, et qui paraît être l'eutectique se déposant de la solution benzénique, les deux sortes de cristaux.

Analyse :

Subst. : 0,1235; NO_3Ag N/10 : 20,00; KCNS N/10 : 7,70; Br o/o : 79,68; Th. : 79,60.

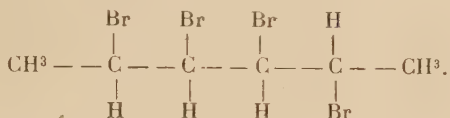
Tétrabromure fondant à 108°. — Je l'ai trouvé une seule fois, accompagnant les deux bromures déjà décrits dans les produits de bromuration du dibromure trans. Le bromure trans est saturé de brome à la température ordinaire en présence de tétrachlorure de carbone, le solvant est évaporé à basse température, et le résidu abandonné à lui-même pendant un mois pour permettre à la cristallisation très lente d'être complète. On essore alors la partie liquide et sèche les cristaux sur assiette poreuse. Ceux-ci sont, nous l'avons dit constitués en grande majorité par le bromure fondant à 185°.

On se débarrasse de la plus grosse partie de celui-ci, lequel est peu soluble dans l'éther en épuisant avec ce solvant, il reste alors comme résidu. La partie solide laissée par l'évaporation de l'éther est séchée sur assiette poreuse, ce qui élimine les dernières traces de bromures liquides et soumise à un second épuisement, par peu d'éther cette fois.

La seconde solution éthérée contient alors seulement le bromure cherché, des traces des deux précédents, et, provenant des impuretés du dibromure trans, le tétrabromure d'éthylérythrène fondant à 92°. On évapore alors une partie de l'éther; le bromure cherché se dépose le premier; on le fait cristalliser de nouveau dans l'acide acétique, puis dans l'alcool méthylique. Il fond alors à 108°. Il cristallise de ses solutions benzéniques en prismes obliques très allongés, groupés en forme d'oursins. Non seulement ils sont très lumineux entre nicols croisés, mais encore ils offrent de fort belles colorations.

Nous avons peu de données pour établir la formule dans l'espace. Si nous admettons que le bromure dérive bien du dibromure trans, et non d'une impureté; nous devons lui

attribuer la seule formule qui reste compatible avec cette origine, et qui en fait le racémique :



Analyse :

Subst. : 0,1189; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 20,00; $\text{KCNS N}/10$: 8,15; Br 0/0 : 79,73; Th. : 79,60.

Enfin les cristaux fondant à 92° , extraits de la liqueur mère du bromure précédent ont un tout autre aspect. Ils présentent des contours peu nets et des couleurs très pâles entre nicols croisés; ils ont été identifiés avec le bromure de l'éthylérythrène.

Tétrabromures liquides. — Ce sont des mélanges très complexes. Ils bouillent entre 128 et 145° sous 3 mm., en majorité vers 130° , les queues se rapportant à l'éthylérythrène. La fraction 128 - 133° qui, sous l'action de la potasse alcoolique donne le diméthyldiacétylène d'emblée assez pur a les constantes :

Eb. : 128^0 - 133^0 sous 3 mm.; $D_4^{16} = 2,1990$; $n_D^{16} = 1,5831$; R.M. = 61,12; Th. : 61,24.

Analyse :

Subst. : 0,2665; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 30,00; $\text{KCNS N}/10$: 3,60; Br 0/0 : 79,25; Th. : 79,60.

2° Les dibromoérythréniques :



Nous avons, M. Lespieau et moi, réussi à isoler le premier terme :



par l'action de la quantité calculée d'éthylate de sodium sur les tétrabromures d'érythrène (¹). Ce corps fond à — 21°5 et bout à 44° sous 10 mm.

Il présente une réfraction moléculaire normale. Il est surtout caractérisé par une grande tendance à la polymérisation.

J'ai préparé, par une technique analogue, que je vais rappeler rapidement, les deux premiers homologues.

1/4 d'atome-gramme de sodium est dissous dans le minimum d'alcool nécessaire pour que la solution d'alcoolate soit entièrement liquide à la température ordinaire. Celle-ci est ajoutée goutte à goutte à la solution alcoolique de 1/8 de coléculé-gramme d'un tétrabromure de carbure érythrénique.

La chaleur dégagée par la réaction élève la température vers 60°, en même temps qu'il se dépose du bromure de sodium. Quand le tout est revenu à la température ambiante, on le neutralise exactement, s'il est resté un peu alcalin, puis on distille rapidement l'alcool sans colonne. Le dibromure cherché est entraîné intégralement s'il s'agit des deux premiers termes, partiellement dans les autres cas. Au distillat, on ajoute 1/1000 d'hydroquinone, et on le jette dans une grande quantité d'eau. Le bromure se rassemble au fond ; on le décante, le sèche en présence de sulfate de sodium anhydre, et distille sans délai, en présence d'une trace d'hydroquinone sous pression réduite. Les constantes sont mesurées aussitôt après la rectification.

2.3.dibromol.méthylérythrène.



C'est un liquide mobile dont voici les constantes :

Eb. : 64°5 sous 12 mm. ; $D_4^{22} = 1,8225$; $n_D^{22} = 1,5630$; R. M. : 40,28 ; Th. : 40,08.

(¹) LESPIEAU et PRÉVOST, *Comp. rend.*, 180, 1925, p. 675.

Analyse :

Subst. : 0,2840; $\text{NO}_3\text{Ag N}/10$: 30,00; $\text{KCNS N}/10$: 5,05; Br o/o : 70,30; Th. : 70,79.

Le bromure ne se conserve pas ; il s'épaissit, puis blanchit. Le phénomène est plus intense à la surface ; il semble donc que la polymérisation soit un phénomène corrélatif d'une autooxydation. De fait, l'hydroquinone retarde l'altération de la substance. Le polymère, solide blanc amorphe est insoluble dans les solvants organiques. Toutefois la polymérisation du dibromométhylérythrène est moins rapide que celle du dibromoérythrène.

Elle se produit instantanément en présence du mélange sulfo-chromique, et comme le polymère n'est oxydé que très lentement, le dosage par la méthode de Baubigny a demandé deux fois plus de temps que dans les cas normaux. Le chiffre de brome n'est, de ce fait pas excellent, il est possible en effet que des traces de composé bromé aient échappé à l'oxydation.

2.3.dibromo1.4.diméthylérythrène.

Cet homologue a été obtenu moins pur que les précédents. Cette imperfection tient à trois causes : d'une part la matière première, le tétrabromure de diméthylérythrène, n'était pas exempt de isomères de position ; d'autre part, il n'est pas absurde d'admettre ici d'autres départs d'acide bromhydrique (aux dépens d'un hydrogène d'un CH_3 par exemple) ; enfin la distillation de l'alcool n'entraîne qu'une partie du produit, de sorte qu'il faut traiter la portion non distillée, ce qui amène dans le produit brut la présence d'un plus grand nombre d'impuretés. Toutefois une stabilité plus grande du dibromodiméthylérythrène vient compenser

en partie ces inconvénients. Voici les constantes trouvées :

Eb. : 83° - 86° sous 12 mm. ; $D_4^{22} = 1,6700$; $n_D^{22} = 1,5400$;
R. M. = 45,16 ; Th. : 44,68.

Analyse :

Subst. : 0,2480 ; NO^3Ag N/10 : 25,00 ; KCNS N/10 : 4,50 ;
Br o/o : 66,13 ; Th. : 66,67.

Le corps était donc assez impur ; j'en ai tiré un dérivé cristallisé par l'action du brome. Même en présence d'un excès de ce réactif, le dibromodiméthylérythrène n'en fixe que deux atomes par molécule ; il en résulte un bromure cristallisé $\text{C}^6\text{H}^8\text{Br}^4$ fondant à 112 - 113° .

Analyse :

Subst. : 0,1332 ; NO^3Ag N/10 : 20,00 ; KCNS N/10 : 3,35 ; Br o/o : 80,00 ; Th. : 80,00.

Si l'on admet que, sur le dibromodiméthylérythrène le brome se fixe comme sur la majorité des composés érythréniques, la formule du composé cristallisé est :



Elle est en bon accord avec un point de fusion assez élevé, et avec le fait que la dernière double liaison, déjà très chargée ne fixe plus de brome.

3^o Les diacétyléniques α dérivés des carbures érythréniques.



Un mémoire de MM. Lespieau et Prévost ⁽¹⁾ a été consacré à l'étude du premier terme. Je rappelle seulement que le diacétylène dérive du tétrabromure d'érythrène par

(¹) LESPIEAU et PRÉVOST, *Bull. Soc. Ch.* (4), XXXVII, 1925, p. 704.

perte de 4 molécules d'acide bromhydrique sous l'action de la potasse alcoolique en grand excès.

Il donne un précipité argentique jaune, un précipité cuivreux rouge vif, un hexabromure fondant à 183° , un dérivé diiodé fondant à 101° , dont le tétraiodure fond à 165° .

Voici les constantes du carbure :

Eb. : $9^{\circ}5-10^{\circ}5$ sous 760 mm. ; $D_4^{25} = 0,7107$; $n_D^{25} = 1,4198$
R. M. = 17,76 ; Th. : 16,74.

J'ai tenté de préparer les homologues par une méthode toute semblable, mais j'ai été déçu en ce qui concerne les carbures acétyléniques vrais ; pour les diacétyléniques bisubstitués, au contraire, les résultats sont encourageants, et si je n'ai préparé ainsi qu'un seul carbure nouveau, le phénylméthyldiacétylène, j'ai montré qu'il est très facile d'obtenir par cette méthode des quantités importantes de diméthyldiacétylène, et il semble devoir en être ainsi toutes les fois que le carbure érythrénique correspondant peut être obtenu aisément.

Un grand ballon contenant un grand excès de potasse alcoolique est fermé par un bouchon livrant passage, d'une part à la tige d'un entonnoir à robinet, d'autre part à une très longue colonne à distillation non calorifugée, qui fera en même temps office de réfrigérant ascendant pour ramener au ballon les parties les moins volatiles.

On chauffe vers 120° , puis on laisse tomber lentement le bromure (si ce dernier est solide à la température ordinaire, on chauffera l'ampoule de temps en temps afin d'éviter une cristallisation). La chaleur dégagée par la réaction suffit pour vaporiser une partie de l'alcool qui entraîne le carbure formé, et, malheureusement, avec lui une quantité appréciable de produits bromés. Après l'introduction de la totalité du tétrabromure, on agite le ballon à potasse, et on chauffe quelques instants. Bientôt l'alcool qui distille bout à 78° , ce qui est l'indice qu'il n'entraîne plus rien. On

arrête alors l'opération, et jette le distillat dans l'eau. Le carbure surnage, il est isolé par les procédés ordinaires.

Dans la préparation des carbures non volatils avec l'alcool, il faut, comme nous le verrons sur un exemple modifier quelque peu la technique.

Méthyldiacétylène.



La matière première est le tétrabromure du carbure brut, mais chauffé jusqu'à commencement de distillation sous 3 mm., afin d'éliminer la totalité du tétrachlorure de carbone qui avait servi de solvant pour la bromuration. Le rendement est très mauvais.

Le méthyldiacétylène est un carbure très mobile, d'odeur acétylénique caractéristique. Il précipite le nitrate d'argent en blanc, et le chlorure cuivreux en jaune moyen. Les deux précipités, à l'état sec sont très explosifs.

Voici les constantes mesurées :

Eb. : 54°-56° ; $D_4^{21} = 0,7375$; $n_D^{21} = 1,4431$; R. M. = 23,00 ;
Th. : 21,35.

Il y a donc une forte exaltation, comme chez le diacétylène.

Analyse. — Il me fut très difficile de brûler ce carbure : d'une part, il est nécessaire d'analyser un carbure fraîchement préparé, car il s'oxyde rapidement à l'air ; d'autre part la combustion du carbone est difficilement complète, ainsi qu'il arrive souvent avec les acétyléniques.

Il a fallu prolonger dix heures l'opération, et faire passer 10 litres d'oxygène pour que le poids de CO_2 recueilli n'augmente plus. Dans ces conditions, l'oxygène n'étant pas parfaitement sec, j'ai trouvé un excès d'hydrogène, d'autant

plus sensible en valeur relative que le pourcentage d'hydrogène est faible. Le chiffre le meilleur pour le carbone a été 93,10 o/o la formule voudrait 93,75 ; mais il lui correspondait un excès d'hydrogène 6,70 o/o au lieu de 6,25. Une combustion arrêtée au contraire après 2 h. $\frac{1}{2}$ de chauffe a donné pour C le nombre 88,9 et pour H le nombre 6,32 qui est acceptable. J'ai tenté, sans plus de succès d'autres méthodes d'analyse, de toute façon, la combustion est précédée d'une décomposition avec production de charbon très peu combustible.

Je m'en suis donc tenu à ces nombres, qui montrent que le carbure était pur, du moins approximativement, et il est probable que, avec les appareils de dessiccation de l'oxygène dont je dispose à l'heure actuelle, je serais arrivé à trouver dans une même combustion des chiffres acceptables à la fois pour l'hydrogène et pour le carbone.

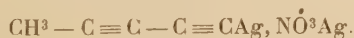
Le dérivé argentique s'est montré à peine plus soluble dans l'alcool absolu à chaud qu'à froid. Aussi n'ai-je pu obtenir que de très petites quantités de dérivé recristallisé. Je l'ai analysé en le décomposant par l'acide azotique, et en dosant l'argent volumétriquement au sulfocyanure.

Sur 0,0321 g. de précipité recristallisé, j'ai trouvé 62,35 o/o d'argent. J'ai entrepris alors l'analyse du précipité simplement lavé à l'alcool, mais non recristallisé.

Subst. : 0,2150 ; KCNS. 0,1022 N : 12,32 ; Ag o/o : 63,24.

Ce nombre est très voisin du pourcentage d'argent dans $\text{CH}^3\text{C}^4\text{Ag}$, NO^3Ag (63,34) mais il approche aussi de très près celui calculé pour $\text{CH}^3\text{C}^4\text{Ag}$ (63,16).

Par analogie avec ce que nous verrons des homologues, la formule :



semble la plus probable pour le précipité non recristallisé. Le précipité recristallisé a peut-être une autre formule.

Dans la suite j'ai toujours analysé les précipités non

recristallisés, et j'ai toujours trouvé des nombres très corrects.

J'ai enfin déterminé par cryoscopie le poids moléculaire du méthylldiacétylène fraîchement préparé.

La dissolution de 0,296 g. de carbure dans 21 g. d'acide acétique a provoqué un abaissement du point de fusion de 0°82 (corrigé), d'où une masse moléculaire de 67 au lieu de 64 correspondant à la formule $\text{CH}^3\text{C}^4\text{H}$.

La fixation de brome ne m'a conduit à aucun dérivé cristallisé.

Homologues supérieurs.

Ils n'ont été qu'entrevus.

L'éthylldiacétylène semble bouillir vers 87° ; il s'oxyde à l'air et se résinifie ; le propylldiacétylène semble bouillir vers 115°. Les deux carbures précipitent le nitrate d'argent en blanc et le chlorure cuivreux en jaune. Ils ne donnent aucun bromure cristallisé.

J'ai pu seulement prouver l'existence de ces carbures par l'analyse de leurs dérivés argentiques.

Dérivé de l'éthylldiacétylène.

Substance : 0,2291 ; KCNS N/10 : 12,90 ; Ag 0/0 : 60,57 ;
Th. ($\text{C}^2\text{H}^5\text{C}^4\text{Ag}$, NO^3Ag) : 60,85.

Dérivé du propylldiacétylène.

Substance : 0,1758 ; KCNS N/10 : 9,55 ; Ag 0/0 : 58,67 ;
Th. ($\text{C}^3\text{H}^7\text{C}^4\text{Ag}$, NO^3Ag) : 58,54.

Diacétyléniques bisubstitués.

Beaucoup plus stables que leurs isomères monosubstitués, ils s'obtiennent très facilement par la méthode exposée. Sur des traces de tétrabromure de méthyléthylérythrène, j'ai mis en évidence la formation d'un hydrocarbure bouil-

lant de 140 à 143°, et précipitant immédiatement le chlorure mercurique aqueux, mais je n'en ai pas poussé plus loin l'étude faute de matière.

C'est dans le cas des tétrabromures de diméthylérythrène que j'ai montré que les rendements sont très acceptables.

Avec les trois tétrabromures cristallisés, j'ai obtenu d'emblée le diméthylodiacétylène à l'état pur. Avec les liquides qui sont souillés par la présence d'isomères de position, il est nécessaire de purifier le carbure brut, soit par distillation, soit par cristallisation fractionnée, soit, mieux, en combinant les deux méthodes. J'ai eu ainsi entre les mains plusieurs dizaines de grammes de diméthylodiacétylène pur : Eb. 129°, F. 64°5.

J'ai pu reproduire le tétrabromure fondant à 47°, qui est probablement :



et constater qu'il ne fixe plus de brome.

Enfin, j'ai essayé d'appliquer les mêmes méthodes aux tétrabromures des carbures érythréniques de la série aromatique. J'ai donc préparé le 1.phénylérythrène, et le 1.4.phénylméthylérythrène par la réaction classique : condensation de l'aldéhyde cinnamique avec les bromures de méthyl et d'éthylmagnésium, destruction de l'alcoolate magnésien mixte par l'acide sulfurique à 40/100. Les rendements sont excellents.

Les tétrabromures ont été préparés, mais non isolés ; leur formation n'est pas quantitative à cause de l'attaque du noyau.

Pour enlever les quatre molécules d'hydracide, on projette par petites portions les tétrabromures solides dans un grand ballon contenant un grand excès de potasse alcoolique de concentration moyenne, maintenue à 100°. Il se produit une réaction violente qui porte l'alcool à une vive ébullition, quand elle s'est calmée, on jette dans une

grande quantité d'eau ; il surnage une huile noirâtre d'où il s'agit d'extraire le carbure.

La réaction effectuée sur les tétrabromures de phénylérythréne a donné un rendement identiquement nul, bien qu'elle semblât s'être effectuée normalement ; je n'ai trouvé que des produits de condensation non analysables.

Au contraire, les tétrabromures de phénylméthylérythréne m'ont conduit, non sans peine d'ailleurs, à un carbure curieux, obtenu avec des rendements acceptables.

Le Phénylméthylldiacétylène.



L'huile noirâtre dont je viens d'indiquer la provenance a été rectifiée une première fois sous 3 mm. ; on n'a gardé que ce qui passait de 50 à 120° sous cette pression, portion qui fut alors soumise à un fractionnement minutieux sous 20 mm.

Après trois tours de distillation, trois fractions bouillant respectivement de 125 à 128°5, de 128°5 à 129°5, et de 129°5 à 133 sous 20 mm., ont été isolées ; elles sont toutes trois riches en phénylméthylldiacétylène, mais la portion intermédiaire surtout.

Elle cristallise par refroidissement vers 0°, et les cristaux refondent entre 16 et 18°.

Les fractions qui l'entourent, refroidies à — 15° laissent déposer des cristaux, mais ne se solidifient pas entièrement.

La purification a été achevée en faisant appel alternativement à la cristallisation fractionnée et à la distillation fractionnée, celle-ci n'étant toutefois appliquée qu'aux liqueurs mères, et non aux cristaux essorés.

Tout à la fin, j'ai parachevé la purification en triant à la pince les gros cristaux qui se forment facilement par amorçage du liquide légèrement surfondu ; ceux-ci séchés

sur papier filtre, et soumis une seconde fois à ce traitement fondent à point très fixe, et le carbure offre toutes les garanties d'une très grande pureté. Voici les constantes du liquide surfondu :

F. : $22^{\circ}45$; Eb. : 129° sous 20 mm. ; $D_4^{18} = 0,9745$; $n_D^{18} = 1,6368$; R. M. = 51,53; Th. : 45,68.

Masse moléculaire par cryoscopie : 141; calculée pour $C^6H^5.C^4.CH^3$: 140.

Analyse :

Subst. : 0,3152; CO_2 : 1,0860; H^2O : 0,1675; C o/o = 93,97; H o/o : 5,908; Th. : 94,28 et 5,714.

Le carbure présente une très forte exaltation; on savait déjà que le phénylacétylène a une exaltation notable, le diacétylène également; la conjonction des deux structures ne pouvait manquer d'amener l'anomalie signalée.

Propriétés physiques. — Le carbure possède une aptitude remarquable à donner de gros cristaux. A un germe introduit dans le liquide surfondu, on peut faire absorber la totalité de celui-ci, sans qu'il se produise de macles ou de bourgeonnements.

Les petits cristaux, extrêmement brillants jettent des feux comme le diamant; les plus gros sont un peu plus ternes.

Ce sont des tables rectangulaires semblant appartenir au système orthorhombique; les huit arêtes, côtés des rectangles de base sont le plus souvent supprimées par des tronçures parallèles à leur direction. En outre, huit petites facettes hémédriques se retrouvent, jumelées à quatre des sommets, ceux-ci étant opposés dans chacun des rectangles de base.

La fusibilité des cristaux a été un obstacle à leur étude cristallographique complète, étude commencée dans un laboratoire où régnait une température de 22° .

Cependant, grâce à la facilité d'obtenir des cristaux bien définis, j'ai pu étudier une partie de leurs propriétés optiques.

Sur la platine d'un microscope polarisant, on dispose une goutte du carbure liquide; la température ambiante doit être légèrement inférieure au point de fusion. On amorce alors la cristallisation en touchant la surface de la goutte avec un agitateur porteur de germes. Il se développe en général un seul cristal qui flotte d'abord par capillarité, puis tombe, et vient reposer sur la platine du microscope, les bases rectangulaires demeurant horizontales. Il continue alors à se développer en restant semblable à lui-même, et lorsque la face supérieure atteint la surface libre de la goutte, on supprime rapidement l'excès de liquide au moyen d'un papier filtre.

On a ainsi non seulement un cristal unique et régulier, mais encore il se trouve orienté de telle sorte que le plan des axes principaux est vertical. On se trouve donc dans les conditions requises pour examiner les hyperboles des biaxes entre nicols croisés en lumière convergente.

Or, on n'aperçoit point celles-ci, même d'une façon approchée en lumière blanche; elles sont au contraire très nettes en lumière monochromatique rouge ou violette, mais, pour ces deux radiations, elles n'apparaissent pas dans le même angle de leurs asymptotes. Le cristal présente donc une forte dispersion d'axes, avec inversion dans le visible.

Celle-ci a lieu en effet très sensiblement pour la raie D du sodium, de sorte que, éclairé par la flamme d'un brûleur à chlorure de sodium, le cristal se comporte comme un uniaxe. On observe alors nettement la croix noire du spath.

L'expérience, très démonstrative peut être facilement reproduite, il est à regretter que le point de fusion trop bas ne permette pas de conserver le carbure sous forme de cristaux; ceux-ci se prêteraient à de jolies expériences de cours.

Propriétés chimiques. — Le phénylméthylodiacétylène fixe seulement deux molécules de brome par molécule. Je l'ai montré de deux façons :

a) A un poids connu du carbure, j'ai ajouté goutte à goutte une solution titrée de brome jusqu'à coloration persistante. Celle-ci a lieu très exactement après l'addition de quatre atomes de brome par molécule.

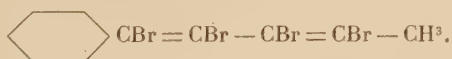
b) Le carbure a été laissé quelques heures en contact d'un excès de brome. Après évaporation de cet excès, il reste une masse entièrement solide contenant exactement le pourcentage de brome calculé pour un tétrabromure.

De ce solide, j'ai isolé des composés définis sur lesquels voici quelques données :

Bromure fondant à 127-131°. Il existe en petite quantité dans le produit de la bromuration brutale du carbure ; moins soluble que le second dans l'acide acétique, il en a été séparé grâce à ce solvant ; il répond à la formule : $C^{11}H^8Br^4$.

Bromure fondant à 98°. Il se fait presque exclusivement dans la bromuration lente du carbure, et en majorité dans sa bromuration brutale. On le purifie par cristallisation dans la benzine ; il répond à la formule : $C^{11}H^8Br^2$.

L'un et l'autre ont sans doute la formule plane :



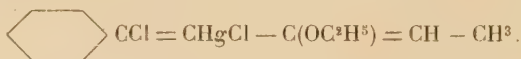
Il semble donc se généraliser que, des carbures diacétyléniques, le diacétylène est le seul qui fixe six atomes de brome. Les carbures bisubstitués n'en fixent que quatre, et les monosubstitués n'ont donné aucun résultat net.

Produits supérieurs. — Le phénylméthylodiacétylène pur ne précipite pas les solutions de chlorure mercurique ; il ne semble pas non plus s'hydrater en présence d'acide sulfurique dilué et de sels mercuriques. Par contre, le carbure,

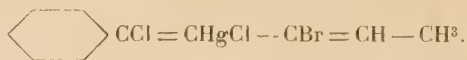
avant sa purification complète donnait un léger précipité avec une solution alcool-aqueuse de sublimé. Ce précipité décelait donc une impureté, et je l'ai reproduit en abondance avec une fraction bouillant de 135 à 140° sous 20 mm. (queue de la rectification du carbure).

Il est constitué par des aiguilles soyeuses, ayant l'aspect de fibres végétales. Malgré leur aspect séduisant, elles ne semblent pas constituées par un corps unique, car le rapport Cl/Hg déterminé par plusieurs analyses s'est montré légèrement supérieur à 2. La différence est imputable à la présence d'halogène, mais si celui-ci y intervient à l'état constitutif, et non comme impureté, il faut admettre un poids moléculaire considérable.

Il est infiniment plus probable qu'il s'agit d'un corps de pureté approximative. J'y ai trouvé 42,5 o/o de Hg, et 16,2 o/o de Cl ; ces chiffres sont assez voisins de ceux (42,75 et 15,86) qu'il faudrait pour la formule



La production d'un tel corps est compatible avec ses origines, les écarts entre l'analyse et les pourcentages théoriques s'expliqueraient par la présence d'un peu de :



qui contient plus d'halogène et moins de mercure.

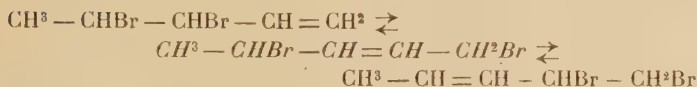
4° Les dibromures des carbures érythréniqnes.

Obtention.

Un poids connu de carbure est dissous dans un grand excès de tétrachlorure de carbone, et, dans ce mélange maintenu à — 20°, on ajoute lentement la quantité calculée de brome dissous dans le même solvant.

On chasse la majeure partie de celui-ci au bain-marie, et le reste sous pression réduite, puis on rectifie le dibromure sous faible pression.

Dibromure de méthylérythrène.



A une distillation assez rapide, le produit de la bromuration du méthylérythrène passe entre 60 et 88°, mais en grande majorité au voisinage de 88° sous 12 mm. Contrairement à ce que j'attendais, de nouvelles rectifications, loin d'améliorer le point d'ébullition et de permettre un fractionnement, ont montré que l'une quelconque des fractions isolées arbitrairement repasse, à une nouvelle rectification dans le même intervalle que le produit primitif, et que la distillation arrêtée un moment puis reprise recommence toujours vers 60°. J'attribuai ces faits, au moment où je les rencontrais à une très grande difficulté de séparation de bromures isomères ; après mes recherches sur l'érythrène, je l'attribue actuellement plutôt à une transformation réciproque de deux ou trois isomères les uns dans les autres. Toutefois, le cas est ici infiniment plus complexe pour trois raisons :

1° Il y a ici un isomère possible de plus que dans le cas de l'érythrène, on peut en effet prévoir un dibromure γ et deux dibromures α ;

2° Les impuretés de la matière première conduisent à des dérivés dont les points d'ébullition sont intermédiaires entre ceux des isomères possibles, et non en dehors de leur intervalle comme c'était le cas avec l'érythrène ;

3° Les écarts prévus entre les points d'ébullition des isomères possibles sont beaucoup plus faibles.

Il ne paraît pas probable, d'après ce que nous savons des

dibromures de l'érythrène, qu'il soit possible ici d'isoler un isomère à l'état pur, puisque nous n'avons pas la chance de rencontrer l'un des bromures cristallisé.

Il semble toutefois que le dibromure bouillant à 87-88°, ce qui est à peu près le point prévu pour



contient cet isomère en grande majorité. Voici ses constantes :

Eb. : 85°-86° sous 11 mm. ; $D_4^{15} = 1.7482$; $n_D^{15} = 1.5523$; R. M. = 41,69 ; Th. : 40,47.

Il y a donc une forte exaltation double de celle du bromure d'allyle β éthyli.

Analyse :

Subst. : 0,2381 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 25,00 ; $\text{KCNS N}/10$: 4,15 ; Br o/o : 69,97 ; Th. : 70,17.

Une portion recueillie entre 68 et 72° sous 12 mm. avait ces constantes :

$D_4^{18} = 1,6992$; $n_D^{18} = 1,5247$; R. M. = 41,08 ; Th. : 40,47.

Ici, l'exaltation est moindre, ce qui s'accorde bien avec la présence d'une seule fois la fonction bromure d'allyle dans la molécule.

Analyse :

Subst. : 0,1157 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 20,00 ; $\text{KCNS N}/10$: 6,45 ; Br o/o : 69,62 ; Th. : 70,17.

Les dérivés des deux bromures, dans lesquels le brome a été remplacé par un autre radical semblent être les mêmes (si l'on fait abstraction des impuretés provenant de celles du carbure primitif), ce qui est bien d'accord avec des formules en faisant des isomères synioniques, et non avec

l'hypothèse que j'avais faite et publiée autrefois ⁽¹⁾, selon laquelle il s'agirait d'isomères *cis* et *trans*. Il serait instructif de reprendre avec ces vues nouvelles la suite de mes travaux sur le méthylérythrène, mais il semble de toute nécessité de disposer de grandes quantités d'un carbure très pur, problème qui n'est pas encore résolu ⁽²⁾.

Là, comme dans le cas de l'érythrène, la présence de dibromure 1.4. *cis* n'est pas démontrée ; son absence totale n'est pas non plus prouvée.

Dibromures en C⁶

Je les désigne sous ce terme vague parce que ceux dont j'ai fait l'étude étaient des mélanges d'isomères provenant de la bromuration de mélanges compliqués de carbures C⁶H¹⁰.

Je désignerai par A le carbure provenant de la déshydratation catalytique du propylvinylcarbinol, par B celui provenant de la déshydratation catalytique de l'éthylpropénylcarbinol, et par C celui obtenu en déshydratant le même alcool par le chlorure de zinc.

J'ai effectué la bromuration des fractions suivantes :

72°-74°, 76°-78°, 81°-82°, de A.
 76°-78°, 81°-82°, de B.
 78°-82°, de C.

Et j'indique, dans le tableau ci-dessous les quantités approximatives de liquide distillant dans les intervalles indiqués sous 11 mm. La distillation est effectuée à un débit voisin de deux gouttes par seconde. Les quantités de chaque fraction sont exprimées en o/o de l'ensemble.

⁽¹⁾ Сн. Прѣвост, *Comp. rend.*, 182, 1926, p. 1475.

⁽²⁾ Voir page 102 (note additionnelle).

		A			B		C
		72°-74°	76°-78°	81°-82°	76°-78°	81°-82°	78°-82°
I.	< 91°	30	50	60	60	80	90
II.	91°-93°	15	25	35	15	15	10
III.	93°-97°	20	15	5	15	5	0
IV.	97°-100°	35	10	0	10	0	0

Le dibromure de diméthylérythrène :



déjà décrit par Duden et Lemme⁽¹⁾ bout à 90° sous cette pression. Le point d'ébullition du dibromure :



est, d'après des considérations d'homologie, attendu entre 100 et 105°.

Il semble donc que l'on se trouve en présence d'un mélange de ces deux bromures, accompagné bien entendu des dibromures des carbures non érythréniqnes, et des isomères synioniques des dibromures principaux, lesquels, d'ailleurs se trouvent surtout dans la fraction de tête.

Le simple aspect du tableau montre que seules les deux dernières fractions 81-82° de B et 78-82° de C sont propres à des synthèses. Heureusement, elles constituent la majeure partie de B et de C.

Le tableau montre en outre que nos déductions sur la nature des carbures contenus dans A, B, C, se confirment.

Les tétrabromures solides obtenus en saturant de brome les quatre fractions I, II, III et IV ont été les suivants :

Fraction I. Tétrabromures fondant à 162° et 185°.

Fraction II. Tétrabromures fondant à 92°, 108°, 162° et 185°.

Fraction III. Tétrabromures fondant à 92°, 162° et 185°.

Fraction IV. Tétrabromures fondant à 92° et 185°.

Ces résultats sont encore en bon accord avec les hypothèses faites sur la nature des carbures et des dibromures.

(1) DUDEN et LEMME, *Loc. cit.*

La portion bouillant au-dessous de 91° sous 11 mm. provenant des carbures B ou C passe presque en totalité de 89° à 91° (à condition de ne pas distiller trop lentement). A une époque où je ne soupçonnais pas la desmotropie des dibromures α et γ , où je considérais comme la forme *cis* du dibromure γ la fraction de tête, j'ai tenté d'isoler celle-ci, et, pour ce faire, j'eus recours à une longue colonne à spirale de cuivre. Au contact du cuivre, la vapeur du dibromure s'est décomposée avec dégagement d'acide bromhydrique.

J'ai commencé l'étude du distillat qui, à une nouvelle rectification, bouillait vers 48° sous 12 mm., mais voyant que ses constantes : $D = 1,247$, $n = 1,520$, n'étaient pas celles d'un dibromure, j'abandonnai le produit. Ce n'est que deux ans plus tard, lorsque j'observai la décomposition spontanée des dibromures de tétraméthylérythrène, que l'idée me vint de m'assurer que ses constantes s'accordaient bien avec la formule :

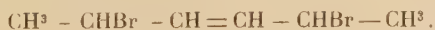


à laquelle on est conduit en envisageant ici une décomposition semblable.

La réfraction moléculaire trouvée est, en admettant cette formule : 39,15 ; le nombre théorique est 36,80. Une exaltation de 2,35 correspond bien à la juxtaposition de la fonction bromure d'allyle primaire en C^8 (0,7) et de la fonction carbure érythrénique (1,7 pour le diméthylérythrène).

La coïncidence est très bonne, de sorte que je regrette vivement la perte du monobromure.

Le seul dibromure isolé est le dibromure 1.4. trans (avec les réserves que nous avons faites à propos de l'homologue inférieur) :



J'ai retrouvé à peu de chose près les constantes de Duden et Lemine.

Eb. : 89^0-91^0 sous 11 mm. ; $D_4^{21} = 1,6225$; $n_D^{21} = 1,5335$; R. M. = 46,32 ; Th. : 45,08.

Analyse :

Subst. : 0,2436 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 25,00 ; $\text{KCNS N}/10$: 4,95 ; Br 0/0 65,92 ; Th. : 66,12.

5^o Diacétines éthyléniques dérivées des dibromures.

Elles prennent naissance dans la réaction de l'acétate de sodium en solution acétique sur les dibromures précédents. Le dibromure bouillant haut donne non pas une, mais deux acétines ; la portion de tête des dibromures qui renferme sans doute le dibromure α , et avec lui les dibromures des carbures qui accompagnaient l'érythrénique, donne elle aussi deux diacétines, et avec elles les produits de réaction de l'acétate de sodium sur les impuretés signalées. Les deux diacétines provenant de cette portion semblent respectivement identiques aux deux diacétines provenant du dibromure γ , et si j'ai d'abord pensé être en présence de deux isomères cis et trans, dérivant de deux dibromures γ cis et trans, bien que les deux acétines prisent naissance à partir de l'une ou l'autre fraction du dibromure, c'est que j'avais admis que la séparation des acétines était plus aisée que celle toujours difficile des dibromures. L'hypothèse de la tautomérie des dibromures α et γ , que j'admets à présent rend infiniment mieux compte de ces faits. Les deux dibromures α et γ , isomères synioniques, se comporteraient exactement de même dans cette réaction, et les deux diacétines seraient elles aussi des isomères synioniques, mais séparables cette fois parce que non desmotropes à la température de leur distillation ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Voir page 102 (note additionnelle).

Diacétines dérivées du méthylérythrène.

La diacétine obtenue en majorité est très probablement la diacétine γ trans :



Voici ses constantes :

Eb. : 112^o5 sous 11 mm. ; $D_4^{23} = 1,0446$; $n_D^{23} = 1,4398$; R. M. = 46,91 ; Th. : 46,87.

Analyse :

Subst. : 0,3874 ; CO^2 : 0,8208 ; H^2O : 0,2616 ; C o/o : 57,79 ; H o/o : 7,503 ; Th. : 58,07 et 7,526.

C'est un liquide d'odeur peu agréable, un peu soluble dans l'eau.

A côté de cette acétine, se forme en moindre quantité son isomère bouillant un peu plus bas. Toujours en faible proportion, 15 o/o à peine de l'ensemble, cette acétine isomère n'a pas été isolée à un état de grande pureté. Elle n'était pas tout à fait exempte de produits bromés. Voici les constantes mesurées :

Eb. : 104^o-105^o sous 13 mm. ; $D_4^{21} = 1,0386$; $n_D^{21} = 1,4365$; R. M. = 46,89 ; Th. : 46,87.

Analyse :

Subst. : 0,2493 ; CO^2 : 0,524 ; H^2O : 0,1743 ; C o/o : 57,33 ; H o/o : 7,78 ; Th. : 58,07 et 7,526.

Quelle est la formule de cette diacétine ? D'après ce que nous savons de la transposition allylique, ce doit être un isomère synionique du corps obtenu en majorité. Mais il en existe deux, dont les formules se déduisent de la sienne par la transposition α , γ de l'un ou de l'autre radical OCOCH^3 .

Considérant que dans le cas des dibromures d'érythrène, la diacétine bouillant bas ne se fait qu'à l'état de traces, il est plausible d'admettre que ce n'est pas le groupement OCOCH^3 fixé sur le CH^2 qui migre, mais bien l'autre. Un écart de 10° seulement entre les points d'ébullition est insuffisant pour marquer à la fois le rapprochement des fonctions acétines, et le passage d'une fonction primaire à une fonction secondaire ; le rapprochement des fonctions suffit à produire cet abaissement du point d'ébullition.

La formule la plus probable est donc :



qui en fait la diacétine d'un érythrol substitué.

Les diacétines provenant du dibromure bouillant bas sont accompagnées de produits de tête ; de ceux-ci, j'ai isolé une fraction passant entre 55 et 62° sous 10 mm., qui s'est révélée comme un mélange d'un produit bromé bouillant vers 55° , et d'un produit non bromé bouillant vers 62° . L'ensemble précipite le chlorure mercurique aqueux, mais la réaction est plus sensible avec les dernières gouttes.

Une fraction bouillant de 61 à 62° sous 12 mm. a été analysée ; j'ai trouvé :

$$\text{C } 0/0 : 59,87; \quad \text{H } 0/0 : 7,18; \quad \text{Br } 0/0 : 11,80.$$

J'ai alors fait sur la nature des constituants du mélange les hypothèses les plus simples. Le composé bromé est probablement un dibromure, et, comme il a résisté à l'action de l'acétate de sodium, ce doit être :



Quant au composé non bromé, c'est très probablement une acétine, mais dans ce cas elle est biéthylénique ou acétylénique, puisqu'elle dérive d'un dibromure. L'acétine



répond à ces conditions. Elle proviendrait vraisemblablement de l'action de l'acétate de sodium sur l'un des dibromures d'éthylallène ; cette action serait double : il y aurait d'une part remplacement du brome alcoolylique par OCOCH^3 (avec transposition s'il s'est fait le dibromure non primaire), d'autre part soustraction d'une molécule de HBr aux dépens du brome vinylique et de l'hydrogène tertiaire. En tout cas les points d'ébullition des deux corps supposés, encore inconnus, ont été déterminés approximativement par des considérations d'homologie, et ont été trouvés très proches respectivement de 55° et de 61° .

Les chiffres donnés par l'analyse sont voisins de ceux que l'on calcule pour un mélange contenant 17 o/o de dibromure et 83 o/o d'acétine ; il faudrait :

C o/o : 59,80 ; H o/o : 7,22 ; Br o/o : 11,70.

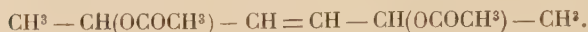
Pour éclaircir tout à fait cette question encore ténébreuse, il faudrait lui sacrifier des quantités de matière première. Toutefois l'analyse bien que faite dans des conditions un peu spéciales me donne confiance en mes hypothèses. J'ajouterai que le dosage de brome effectué sur la partie la plus volatile a indiqué 67 o/o de cet halogène alors qu'il en faudrait 70,17 dans le dibromure pur.

Enfin, la présence des deux composés que j'ai supposés implique celle dans le méthylérythrène de petites quantités de pentine 2. et d'éthylallène. Or l'oxydation du carbure brut effectuée par M. Dumoulin, et publiée quelques jours après ma propre communication est venue montrer que l'un ou l'autre de ces carbures y existe ; il semble peu téméraire d'affirmer qu'ils existent l'un et l'autre, d'autant plus que l'on connaît des exemples d'isomérisation d'alléniques en acétyléniques bisubstitués.

Acétines dérivées du diméthylérythrène.

J'en ai obtenu deux ; la diacétine γ se fait encore en quantité prépondérante, mais la diacétine α forme 30 à 35 o/o de l'ensemble.

Voici les constantes de l'acétine γ :



Eb. : 117⁰-118⁰ sous 14 mm. ; $D_4^{21} = 1,0247$; $n_D^{21} = 1,4410$;
R. M. = 51,56 ; Th. : 51,47.

Masse moléculaire trouvée : par cryoscopie : 195, par indice de saponification : 199,8, calculée pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$: 200.

L'autre acétine était, comme dans le cas de l'homologue inférieur un peu moins pure ; sa formule plane s'établit sans ambiguïté si l'on admet que c'est un isomère synionique de la précédente ; c'est :



Eb. : 106⁰-109⁰ sous 14 mm. ; $D_4^{21} = 1,0210$; $n_D^{21} = 1,4390$;
R. M. = 51,56 ; Th. : 51,47.

Masse moléculaire par indice de saponification :

197,3. Théorique : 200.

N'ayant traité ici que la portion des dibromures bouillant haut, je n'ai retrouvé que très peu de dérivés des impuretés, dont les dibromures avaient été presque complètement éliminés.

6° Les glycols dérivés des acétines.

Bien que le passage des acétines aux glycols se fasse sans transposition, l'obtention de ceux-ci avec de bons rendements n'est pas sans difficulté.

Les glycols, en effet sont miscibles à l'eau en toute proportion, et assez peu solubles dans les solvants non miscibles à l'eau, de sorte que leur extraction des solutions aqueuses où ils ont pris naissance est délicate. Ils dissolvent nombre de sels métalliques, même d'insolubles dans l'eau, le sulfate de baryum par exemple, et, comme il est préférable de les distiller en l'absence de sels métalliques, il faut bien choisir la nature de la base saponifiante, et celle de l'acide destiné à en neutraliser l'excès.

Je me suis arrêté définitivement à la technique ci-après .

Les acétines sont agitées à froid en présence d'eau avec un léger excès de baryte hydratée. Celle-ci se dissout au fur et à mesure, tandis que la partie dissoute se transforme en acétate de baryum. Quand le phénomène paraît terminé, on chauffe quelques minutes à 100° , et neutralise l'excès de baryte par un courant de CO_2 en présence de phtaléine. On porte alors à l'ébullition pour rassembler le précipité de carbonate de baryum, que l'on sépare ensuite par filtration. Il ne reste en solution que le glycol et de l'acétate de baryum. On chasse alors la plus grande partie de l'eau, et on ajoute de l'alcool absolu qui dissout peu d'acétate de baryum. La solution alcoolique est alors filtrée, puis l'alcool en est chassé, entraînant avec lui le peu d'eau qui restait. Or, en l'absence d'eau, les glycols sont solubles dans un mélange d'alcool et d'éther absolus, lequel dissout extrêmement peu d'acétate de baryum. On reprend donc par un tel mélange, et filtre pour éliminer les sels insolubles. Il suffit alors de chasser les solvants et de rectifier, de préférence sous pression réduite.

La rectification de ces glycols est, parmi toutes celles que j'ai effectuées, la plus aisée. On peut séparer quantitativement les deux isomères en un seul tour de distillation, les points d'ébullition de chacun d'eux sont rigoureusement fixes, sauf dans le cas des diméthylérythrèneglycols, où chacun des isomères de position renferme plusieurs isomères stériques.

Méthylérythrèneglycols ⁽¹⁾.

Le méthylérythrèneglycol γ :



a les constantes ci-dessous :

Eb. : 127^0 sous 14 mm. ; $D_4^{17} = 1,0234$; $n_D^{17} = 1,4730$; R. M. = 27,81 ; Th. : $27,76$.

Analyse :

Subst. : 0,2715 ; CO^2 : 0,5830 ; H^2O : 0,2403 ; C o/o : 58,57 ; H o/o : 9,83 ; Th. : 58,82 et 9,804.

Le méthylérythrèneglycol α :



⁽¹⁾ *Première note additionnelle.* Tout récemment, j'ai effectué la saponification aqueuse d'une fraction des dibromures de méthylérythrène recueillie entre 87^0 et 88^0 sous 12 mm. S'il n'y avait pas desmotropie entre diverses formes, un tel échantillon offrirait des garanties de pureté suffisantes. En fait, il peut être considéré comme formé par une très grande majorité de dibromure 1.4. Or la saponification a donné 3 glycols : les deux décrits ci-dessus et un troisième bouillant plus bas :

Eb. 93^0 s. 14 mm. : $D^{20} = 1,0082$; $n^{20} = 1,4575$; R.M. = 27,68 ; Th. : 27,76

Il est certain que les glycols bouillant à 93^0 et à 109^0 sous 14 mm. ne peuvent être considérés l'un et l'autre comme la forme cis d'un glycol 1.4. dont celui bouillant à 127^0 serait la forme trans.

L'un au moins est un isomère de position ; l'autre, par analogie est le troisième isomère de position que la théorie prévoit. Ainsi se trouvent consolidées pour les deux glycols bouillant haut les formules proposées, la formule du glycol bouillant bas étant :



Les séries des constantes des 6 érythrèneglycols nouveaux et de l'érythrol offrent une grande harmonie, argument nouveau en faveur des formules proposées.

L'apparition d'un nouveau glycol dans la saponification aqueuse est en accord avec le fait que la régression d'un OH d'une position secondaire à une position primaire est possible dans cette réaction (Cf. bromure de crotyle et dibromure d'érythrène). Au contraire, le passage des bromures primaires aux acétines n'est pas accompagnée de la même régression de OCOCH^3 (Cf. Mêmes exemples et bromure de géranyle).

a des constantes voisines, mais un peu plus faibles :

Eb. : 109° sous 14 mm. ; $D_4^{17} = 1,0146$; $n_D^{17} = 1,4633$; R. M. = 27,72 ; Th. : 27,76

Analyse :

Subst. : 0,2595 ; CO_2 : 0,5538 ; H_2O : 0,228 ; C o/o : 58,21 ; H o/o : 9,76 ; Th. : 58,82 et 9,80.

Les deux glycols sont des corps très visqueux, de saveur amère.

Diméthylérythrèneglycols.

Diméthylérythrèneglycol γ :



Eb. : 117°-118° sous 11 mm. ; $D_4^{21} = 0,9865$; $n_D^{21} = 1,4660$; R. M. = 32,57 ; Th. : 32,37

Masse moléculaire par cryoscopie :

116 Théorique : 116.

Analyse :

Subst. : 0,2932 ; CO_2 : 0,6637 ; H_2O : 0,2736 ; C o/o : 61,74 ; H o/o : 10,37 ; Th. : 62,07 et 10,35.

Diméthylérythrèneglycol α :



Eb. : 99°-100° sous 11 mm. ; $D_4^{21} = 0,9838$; $n_D^{21} = 1,4614$; R. M. = 32,39 ; Th. : 32,37.

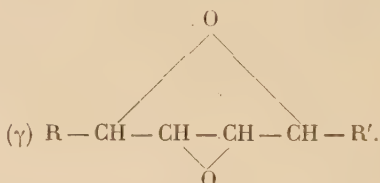
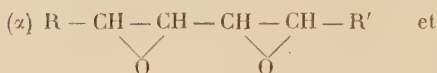
Analyse :

Subst. : 0,2351 ; CO_2 : 0,5352 ; H_2O : 0,2226 ; C o/o : 62,09 ; H o/o : 10,52 ; Th. : 62,07 et 10,35.

Ce sont des liquides visqueux de saveur très amère. Ils n'ont pas cristallisé ; il est cependant probable que le glycol γ renferme un isomère solide à la température ordi-

naire, mais la présence d'isomères stériques et la grande viscosité du liquide s'opposent à sa cristallisation.

7^o Oxydes d'érythrène.



Les premiers qui dérivent des glycols γ ont conduit par hydratation à des érythrites, ce qui établit leur formule. Ils ont été assez bien séparés. Les autres, provenant des érythrols n'ont été qu'entrevenus ; ils ne s'hydratent que très imparfaitement, et le produit de leur hydratation est lentement volatil dans le vide sulfurique. Il ne s'agit donc pas d'érythrites. Ces considérations et leur origine, rendent très probable la formule proposée qui en fait des oxydes γ . Réciproquement, le fait que les dioxydes dérivant des glycols bouillant bas ne s'hydratent pas montre que ces glycols ne sont pas des glycols γ cis, comme je l'avais cru tout d'abord.

Pour préparer ces oxydes, on sature de brome la solution étherée des glycols, puis on ajoute à celle-ci un grand excès de potasse sèche pulvérisée finement, l'enlèvement de l'acide bromhydrique se fait avec un grand dégagement de chaleur qui porte l'éther à l'ébullition. On arrête quand une nouvelle quantité de potasse ne semble plus agir. On filtre alors, et rectifie la solution étherée. Les rendements ne sont jamais bien bons, car le contact de la potasse est mauvais, on ne sait jamais quelle quantité de potasse il faut mettre, et comme il se fait de l'eau dans la réaction,

les oxydes s'hydratent en partie. Aussi, ne disposant que de quantités déjà faibles de glycols α surtout en C⁵, je n'ai qu'entrevu les oxydes γ .

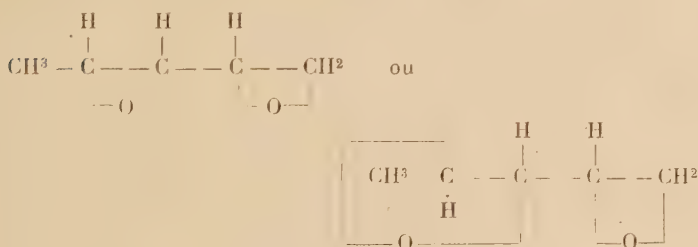
Les dibromures intermédiaires n'ont pas été isolés en général, sauf dans le cas du diméthylérythrèneglyvol γ dont je possédais des quantités suffisantes pour me permettre un sacrifice, mais, même dans ce cas, c'est du produit brut de la bromuration que j'ai tiré le dioxyde.

Dioxydes de méthylérythrène.

Le dioxyde α dérive de la dibromhydrine non isolée :



Si nous admettons le principe de transbromuration, sa constitution ne peut être que l'une de celles-ci :



et, comme elle se révélera comme un mélange d'isomères, elle contient les deux corps.

C'est un liquide d'odeur éthérée ayant les constantes ci-dessous :

Eb. : 146°; D₄¹⁷ = 1,0813 ; n_D¹⁷ = 1,4382 ; R. M. = 24,29 ; Th. : 24,28.

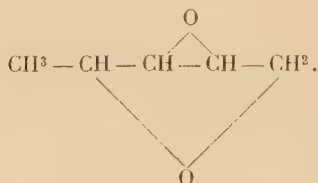
Analyse :

Subst. : 0,2298 ; CO² : 0,5015 ; H²O : 0,1641 ; C o/o : 59,52 ; H o/o : 7,94 ; Th. : 60,00 et 8,00.

L'oxyde γ obtenu à l'état de traces n'a pas été analysé, il bout vers 145° , a des constantes voisines de celles de l'isomère α , mais l'échantillon que j'ai eu entre les mains n'était pas tout à fait exempt d'halogène.

Chauffé plusieurs jours avec de l'eau en tube scellé, il ne s'est pas hydraté complètement; après l'évaporation de l'eau, il est resté un liquide sirupeux odorant qui a disparu presque complètement après un séjour de deux mois dans le vide sulfurique; il ne s'agissait donc pas d'une érythrite.

La formule plane des oxydes γ doit être :

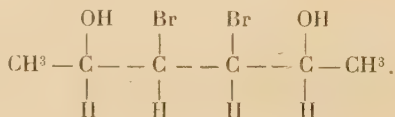


Dioxydes de diméthylérythrène.

L'une des dibromhydrines



a été isolée. C'est vraisemblablement l'un des inactifs indé-
doublables, et plus probablement celui-ci :

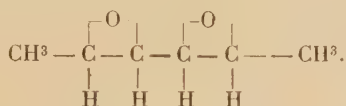


C'est un solide fondant à 159° (corrigé). L'analyse y a décelé 57,86 o/o de brome; la formule voudrait 57,97.

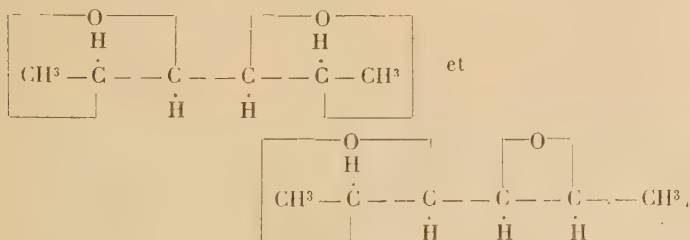
Toutefois, n'ayant à ma disposition qu'une dizaine de grammes de cette dibromhydrine pure, j'ai préféré attaquer par la potasse l'ensemble des dibromhydrines isomères géométriques de celle-ci. J'avais le désavantage d'aboutir à un

oxyde contenant plusieurs isomères géométriques, mais l'avantage de conserver jusqu'à l'ultime réaction des quantités de produit rectifiables et analysables, et l'expérience m'a donné raison puisque j'ai pu retrouver par la suite l'érythrite correspondant à la dibromhydrine isolée, et en plus décrire, sinon un corps pur, du moins un mélange d'oxydes α isomères présentant les apparences d'un corps pur.

Avec la dibromhydrine solide isolée, je ne pouvais pas espérer mieux que 1 g. environ du dioxyde :



Le mélange que je vais décrire contenait vraisemblablement en plus les deux isomères :



Voici ses constantes :

Eb. : 161^0 ; $D_4^{21} = 1,0312$; $n_D^{21} = 1,4375$; R. M. = 28,99 ; Th. : 28,88.

Analyse :

Subst. : 0,2060 ; CO^2 : 0,4716 ; H_2O : 0,1590 ; C o/o : 62,60 ; H o/o : 8,58 ; Th. : 63,16 et 8,71.

Le dioxyde γ provient de la dibromhydrine non isolée



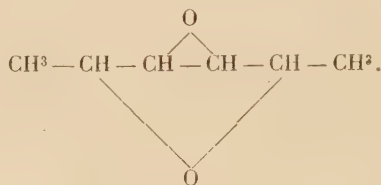
C'est lui aussi un mélange d'isomères bouillant à point fixe ; voici ses constantes :

Eb. : 151^0 ; $D_4^{21} = 1,0373$; $n_D^{21} = 1,4350$; R. M. = 28,68 ; Th. : 28,88.

Analyse :

Subst. : 0,2219 ; CO^2 : 0,5117 ; H^2O : 0,1747 ; C o/o : 62,89 ; H o/o : 8,78 ; Th. : 63,16 et 8,71.

Cet oxyde ne s'hydrate lui aussi qu'imparfaitement ; il en résulte un produit odorant lentement volatil dans le vide sulfurique, donc pas une érythrite ; sa formule plane est probablement :



8° Érythrites.

Elles ont été obtenues par l'hydratation des dioxydes α .

Ceux-ci ont été chauffés quelques heures en présence d'eau. Le mélange devient rapidement homogène ; quand on estime que l'hydratation est complète ce que l'on peut vérifier par la disparition de toute odeur, on distille une partie de l'eau et abandonne le résidu dans le vide sulfurique. Il reste un sirop épais parsemé de cristaux, ceux-ci sont essorés et recristallisés dans l'alcool méthylique. J'ai laissé de côté la partie liquide dont l'étude est peu engageante.

Méthylérythrite.

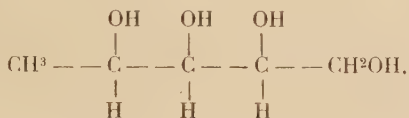
C'est un solide incolore et inodore de saveur sucrée, très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool méthylique, pas dans l'éther. Il n'est pas hygroscopique, et se dépose de ses

solutions aqueuses en cristaux non distincts formant des arborescences. Il fond à 109°5 très nettement.

Analyse :

Subst. : 0,1510; CO² : 0,2437; H²O : 0,1195; C o/o : 44,01; H o/o : 8,79; Th. : 44,12 et 8,82.

Par des raisonnements analogues à ceux que nous avons faits sur les tétrabromhydrines, en nous appuyant sur les origines de cette érythrite et sur le fait que le point de fusion est élevé, nous donnons comme la plus probable la formule stérique :



Diméthylérythrite.

J'ai pu tirer un seul isomère solide du liquide sirupeux provenant de l'hydratation du mélange des oxydes α du diméthylérythrène.

C'est un solide incolore fondant à 162° (corrigé). Sa saveur est encore sucrée, mais amère aussi. Elle se présente, dans le milieu où elle a pris naissance sous forme de cristaux rectangulaires dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre et du 1/10^e de millimètre. Ces cristaux rétablissent la lumière entre nicols croisés, et présentent deux extinctions perpendiculaires non parallèles à la direction des arêtes de leurs bases.

Le corps est certainement différent d'une érythrite décrite par Wagner (1) comme une diméthylérythrite, à une époque où les théories de Le Bel n'étaient pas encore admises,

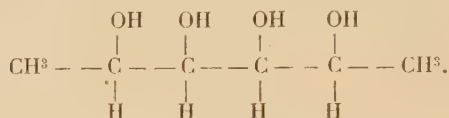
(1) WAGNER, *Berichte*, 21, 1888, p. 3344.

et qui est plutôt un des isomères géométriques de la biallylérythrite.

Analyse :

Subst. : 0,1347 ; CO_2 : 0,2380 ; H_2O : 0,1148 ; C o/o : 48,20 ; H o/o : 9,47 ; Th. : 48,00 et 9,333.

La formule stérique la plus probable est :



Mais, il ne faut pas toutefois exclure la possibilité de la formule de l'autre inactif indédoublable.

Conclusions.

Les résultats exposés à ce chapitre ont été établis à une époque où les expériences qui vont suivre, et celles qui ont été exposées dans le premier chapitre n'avaient pas encore été faites. Un temps considérable, et des quantités de matière première ont été perdus à tenter une vaine séparation de ce que je crois maintenant inséparable : les dibromures desmotropes.

Il est probable que le travail repris avec mes idées actuelles, et en profitant des leçons de l'expérience apporterait quelques retouches à des résultats particuliers. En tout cas, il est certain que les rendements seraient considérablement augmentés, et des isomères nouveaux seraient très probablement séparés ; une méthode de préparation des érythréniques purs rendrait en l'occurrence de grands services.

CHAPITRE IV

QUELQUES TRANSPOSITIONS ALLYLIQUES DANS LA SÉRIE
DE L'ÉRYTHRÈNE ET DANS CELLE DE L'HEXATRIÈNE
1.3.5.

Cette étude a été entreprise tout d'abord pour préparer celle de la bromuration de l'érythrène. Il s'agissait de savoir si une réaction de double décomposition accomplie à une température à laquelle le dibromure 1.2. de l'érythrène ne s'isomérise encore pas en dibromure 1.4., et devant conduire normalement à ce dibromure 1.2. le donnait en réalité ou bien donnait directement le dibromure 1.4. Autrement dit, il s'agissait de voir si l'éthérisation de l'érythrol par le tribromure de phosphore était anormale comme celle des vinylcarbinols, et c'est ce que l'expérience démontra.

Ce premier point établi, il sembla que l'anomalie est tout à fait générale ; mais alors, elle devait se rencontrer aussi quand on éthérifie le divinylglycol ; si on réussissait à le prouver, on montrerait par cela même que l'hexatriène 1.3.5. fixe le brome en 1.6., comme le veut la théorie de Thiele, et non en 3.4. comme on l'admettait à la suite des travaux de Van Romburgh. L'expérience a montré en effet que l'éthérisation du divinylglycol est anormale.

1° **Ethérisation bromhydrique de l'érythrol.**

L'érythrol a été préparé par la méthode de Henninger ⁽¹⁾. Involontairement, je l'ai quelque peu modifiée. Ne disposant pas d'acide formique pur, j'ai remplacé celui-ci par de

(1) HENNINGER, *Annales de chimie* (6), 7, 1886, p. 213.

l'acide à 75/100, et cette modification a triplé le rendement en érythrol.

50 g. d'érythrite inactive de la maison Kalhbaum ont été dissous dans 150 g. d'acide formique pur 75/100. Le mélange a été d'abord chauffé avec précaution un peu au-dessus de 100° pendant quatre heures; il distille lentement de l'eau et de l'acide formique. Quand cette distillation devient extrêmement lente, on relie l'appareil à un réfrigérant descendant, qui condensera les liquides et les dirigera dans un flacon de Woolf, dispositif qui permet d'envoyer les gaz dans un barboteur à brome qui retiendra l'érythrène. On chauffe alors à feu nu jusqu'à décomposition. Le liquide recueilli est rectifié. J'ai extrait 27 g. de monoformine de l'érythrol, soit un rendement de 58/100 de l'érythrite.

Je n'ai pas trouvé d'érythrane, mais 23 g. de tétrabromures d'érythrène, soit un rendement en érythrène de 15/100.

10 g. d'érythrite inattaquée, soit 20/100 ont été récupérés.

Voici les constantes de la monoformine de l'érythrol :



qui n'avaient pas encore été publiées intégralement.

Eb. : 89° sous 13 mm. ; $D_4^{20} = 1,1100$; $n_D^{20} = 1,4467$; R. M. = 27,91 ; Th. ; 28,09.

La saponification a été effectuée à la température ordinaire par agitation de la formine avec une bouillie formée d'eau et d'un léger excès de baryte hydratée. L'excès de base a été neutralisé par un courant de CO^2 en présence de phthaléine, le carbonate séparé par filtration, le distillat concentré. L'addition d'alcool méthylique anhydre et d'un peu d'éther amène alors la précipitation presque intégrale du formiate de baryum. On recommence au besoin la

concentration et la précipitation. Le dernier filtrat qui ne contient plus de sels métalliques est alors rectifié.

J'ai obtenu 15 à 16 g. d'érythrol, soit un rendement de 50/100 à partir de l'érythrite. J'ai déterminé très exactement ses constantes qui devaient me servir par la suite à l'identifier.

Eb. : 98° sous 16 mm.; $D_4^{20} = 1,0470$; $n_D^{20} = 1,4627$; R. M. = 23,135; Th. : 23,16.

L'éthérification a été effectuée comme dans le cas des vinylcarbinols sans laisser la température dépasser 40°. Les parois du ballon se tapissent de cristaux. Le bromure formé a été séparé des matières phosphoreuses par distillation sous une pression très réduite. Il est constitué presque uniquement par le dibromure d'érythrène 1.4. trans fondant à 54°, je n'ai absolument rien trouvé qui bouille à la température indiquée par Griner pour le dibromure cis, je n'ai pas non plus cherché le dibromure 1.2., mais nous verrons qu'une telle recherche n'a guère de sens, puisqu'il s'en fait à la distillation du dibromure 1.4.

Le dibromure 1.4. a été successivement transformé en l'acétine, puis en glycol correspondants. Ce dernier a été saturé de brome, la dibromhydrine secondaire de l'érythrite inactive obtenue quantitativement transformée en dioxyde α par l'action de la potasse sèche en milieu éthéré, et ce dioxyde par hydratation a redonné l'érythrite inactive exempte de ses isomères. Le cycle s'est ainsi fermé. Le rendement global de ces huit réactions a été de 11/100 environ, ce qui représente un rendement moyen de 80/100 pour chacune d'elles.

Ces dernières réactions reprises sur une plus grande échelle avec le dibromure 1.4. obtenu à partir de l'érythrène seront exposées plus en détail à propos de ce carbure. La conclusion essentielle de ce travail, c'est que le dibromure 1.4. qui est comme nous le verrons la forme

stable à basse température se forme d'emblée lorsque l'ion Br^- doit se fixer sur l'ion multipolaire



Les conclusions de Griner sur la bromuration de l'érythrène devenaient douteuses ; celles de Thiele recevaient déjà un commencement de confirmation.

2° **Ethérification du divinylglycol.**

La formule attribuée par Griner ⁽¹⁾ au produit de l'éthérification du divinylglycol par le tribromure de phosphore :



me semblait très sujette à caution.

En effet :

a) L'éthérification par le tribromure de phosphore des vinylcarbinols, celle de l'érythrol, s'étaient montrées anormales ; il devenait probable qu'il en était de même ici ;

b) La fixation de deux atomes de brome seulement sur le dibromure se faisait facilement ; en admettant la formule



proposée par Griner pour le tétrabromure obtenu, on se demande pourquoi un tel corps qui possède une double liaison en bout de chaîne ne fixerait pas facilement une seconde molécule de brome ;

c) Dans ce tétrabromure, Griner avait isolé deux isomères fondant respectivement à 109 et à 112°, c'est-à-dire plus haut que le seul bromure saturé correspondant qui soit solide, lequel fond à 92°. On n'est pas habitué à voir une double liaison en bout de chaîne élever le point de fusion ;

d) Le dibromure de Griner fond à 83°, le divinylgly-

⁽¹⁾ GRINER, *Loc. cit.*

col est encore liquide à -20° ; or, dans la série, les points de fusion des alcools et de leurs bromhydrines sont en général assez voisins, le petit écart étant souvent en faveur de l'alcool ;

e) Si le dibromure avait la formule que lui attribue Griner, il donnerait, sous l'action de la potasse alcoolique, bien plus probablement un carbure acétylénique biéthylénique, ainsi que l'auteur l'espérait, qu'une diéthylène ; c'est cependant cette seconde réaction qui s'est produite ;

f) Cette diéthylène bout plus haut que le glycol correspondant ; ce serait là le seul exemple connu d'une telle inversion des points d'ébullition.

Au contraire, en admettant que l'éthérification s'est faite avec une double transposition de l'halogène, le dibromure fondant à 83° est :



Cette formule rend bien compte de la fixation de deux atomes de brome ; les tétrabromures ont pour formule brute :



La fixation de brome peut être facilement arrêtée à une molécule, tout comme dans le cas de l'érythrène, et deux des stéréoisomères obtenus, dont la formule est très symétrique peuvent avoir un point de fusion élevé.

Enfin, le bromure a deux fois la fonction bromure d'allyle ; il se conduira donc vis-à-vis de la potasse alcoolique comme les bromures d'allyle, c'est-à-dire en donnant des éthylènes, et, comme nous avons vu que c'est surtout l'éthylène primaire qui se forme dans ces conditions, la réaction, presque entièrement normale conduira à la diéthylène :



laquelle peut très bien bouillir plus haut que le divinylglycol.

Prétendre démontrer la formule du dibromure par l'étude de ses dérivés pourrait paraître un non-sens. En effet, s'il nous est possible d'isoler ainsi un composé qui ne dérive évidemment pas du divinylglycol, nous ne pouvons dire si c'est l'éthérification ou cette seconde réaction qui est anormale. L'expérience est instructive cependant, car, s'il y a une anomalie, nous pouvons affirmer que le cas se rapproche de celui des dérivés des vinylcarbinols sur lesquels nous sommes bien renseignés.

J'ai donc montré que l'on peut remonter du dibromure à un glycol qui n'est pas le divinylglycol, mais son isomère :



et que le dibromure bout bien plus haut que le divinylglycol. Ces résultats, et les raisons que j'ai exposées plus haut me font affirmer que la formule du dibromure est



sans ambiguïté. Une oxydation permanganique (dont les résultats sont d'ailleurs douteux sur des composés aussi fragiles) n'eût pas démontré la proposition avec une rigueur plus grande que ce faisceau de présomptions toutes concordantes ⁽¹⁾.

J'ai préparé le divinylglycol par la méthode de Griner. L'emploi d'acroléine stabilisée et de zinc présentant une très grande surface d'action m'a permis d'obtenir un rendement de 45/100, soit plus du double de celui indiqué par cet auteur.

Par contre, l'éthérification effectuée soit d'après la techni-

⁽¹⁾ *Deuxième note additionnelle.* Après la publication de mon premier travail sur le dibromure fondant à 83°, MM. Farmer, Laroia, Switz et Thorpe ont publié sur la même question un long mémoire (*Journ. of Chem. Soc.*, 1927, p. 2339). Je ne m'associe pas entièrement à toutes les conclusions de ces auteurs, mais pour ce qui est de la formule du dibromure, nous sommes tout à fait d'accord.

que de Griner, soit d'après celle décrite pour les vinylcarbinols, n'a jamais donné de bons rendements en dibromure solide. Il y a là une mise au point à faire, car le dibromure semble devoir être un puissant agent de synthèse.

Il se fait d'autres bromures, mais une grande partie des réactifs disparaît sans qu'il m'ait été permis jusqu'ici de connaître leur sort.

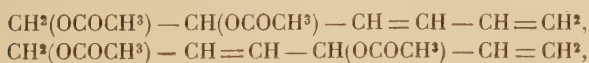
Le dibromure solide bout à 128° sous 12 mm. ; sa distillation s'accompagne d'une isomérisation et d'une décomposition partielles, mais peu importantes. Le point d'ébullition sous cette pression d'un corps qui aurait la formule proposée par Griner serait inférieur à 80°.

Diacétine de l'hexatrièneglycol 1.6.

Le dibromure fondant à 83° traité par un excès d'acétate de sodium en solution acétique a donné deux acétines dont aucune n'est celle du divinylglycol. Elles se font en quantités très sensiblement égales.

Celle bouillant bas n'a pas été obtenue à un état de pureté certaine ; de plus, comme je ne l'ai pas étudiée immédiatement, je l'ai retrouvée partiellement polymérisée.

Elle semble constituée par l'un des corps :



mais plus probablement par un mélange des deux.

Eb. : 129°-131° sous 12 mm. ; $D_4^{21} = 1,0700$; $n_D^{21} = 1,4760$; R. M. = 52,18 ; Th. : 51,08.

L'exaltation : 1,1 est intermédiaire entre celles (1,55 et 0,3) prévues pour chacune des formules proposées.

L'indice de saponification a indiqué un poids moléculaire de 209 Th. 198, mais la mesure n'a pas été faite tout de suite après la distillation, et, la polymérisation partielle du produit peut expliquer cette déficience.

L'autre acétine a au contraire été parfaitement isolée. Voici ses constantes :

Eb. : 155° sous 12 mm. ; F. : 25° ; D_4^{15} (liq. surf.) = 1,0762 ; n_D^{21} (liq. surf.) = 1,4850.

La réfraction moléculaire trouvée : 52,73 excède celle calculée : 51,08 de 1,65 unité ; c'est tout à fait l'ordre de grandeur du chiffre prévu.

Le point d'ébullition est de 10° plus élevé que celui de l'acétine saturée biprimaire correspondante, tout comme le point d'ébullition du diméthylérythrène est de 10° environ supérieur à celui de l'hexane.

L'indice de saponification a indiqué un poids moléculaire de 200 Th. 198. La formule est sans ambiguïté :



Hexatrièneglycol 1.6.

L'acétine a été saponifiée par une solution de soude à 15/100, et le glycol extrait à l'éther, ce qui a demandé 15 épuisements successifs, car il est peu soluble dans ce solvant.

L'évaporation de l'éther a laissé des cristaux blancs, fondant bruts à 105°, et très exactement à 106°5, après cristallisation dans l'alcool méthylique.

Le glycol bout à 161° sous 12 mm. soit exactement 10° plus haut que le glycol biprimaire saturé correspondant :

Analyse :

Subst. : 0,2086 ; CO₂ : 0,4812 ; H₂O : 0,1676 ; C o/o : 62,91 ; H o/o : 8,92 ; Th. : 63,13 et 8,78.

La formule :



était extrêmement probable ; je l'ai toutefois vérifiée en hydrogénant le glycol, et en identifiant le produit d'hydrogénation avec l'hexanediol 1.6.

Je remercie M. Eurin qui a bien voulu effectuer cette hydrogénation. Il a employé la méthode qu'ont utilisée MM. Lespieau et Vavon dans des cas analogues. Le glycol érythrénique agité en présence de noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène fixe ce gaz, lentement comme ce semble être la règle pour les composés érythréniques.

Le glycol hydrogéné fond à 42° et bout à 151° sous 12 mm. Il s'oxyde en présence d'acide azotique dilué à l'ébullition en donnant un acide fondant de 145 à 147° qui est évidemment l'acide adipique (F. 150°) pas tout à fait pur. La formule du glycol non saturé est surabondamment démontrée.

Il est à remarquer que, écrits avec leurs nouvelles formules, les composés de Griner et les miens ne présentent plus d'anomalies dans la distribution de leurs points d'ébullition.

En les comparant aux points d'ébullition des dérivés du méthylvinylcarbinol, nous voyons qu'il ne subsiste plus qu'une seule inversion, celle des points d'ébullition de la diacétine primaire et de son glycol. Mais, si l'on consulte les résultats de Dionneau ⁽¹⁾, on voit que, à partir de C^5 les glycols biprimaires saturés bouillent plus haut que leurs acétines. Cette exception ne fait donc que confirmer l'harmonie de l'ensemble.

Sous 760 mm.	Eb.
Méthylvinylcarbinol	97°
Oxyde de crotyle et d'éthyle	100°
Bromure de crotyle	104°
Acétate de crotyle	132°
Alcool crotylique	120°

(¹) DIONNEAU, *Thèse Paris*, 1914.

Sous 10 mm.	Eb.
Divinylglycol	93°
Diéthylène de l'hexatrièneglycol 1.6	112°
Dibromure 1.6. d'hexatriène.	124°
Diacétine 1.6	151°
Hexatrièneglycol 1.6	157°

CHAPITRE V

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE QUELQUES CARBURES ÉRYTHRÉNIQUES OBTENUS A L'ÉTAT PUR ET DE LEURS DÉRIVÉS.

1° L'érythrène.

Préparation.

Il était aisé de déceler la présence d'érythrène dans les produits de déshydratation de l'alcool crotylique ou du méthylvinylcarbinol. Isoler le carbure à l'état pur semblait un problème plus compliqué.

Voici comment je l'ai résolu. La matière première employée fut le méthylvinylcarbinol plus accessible que son isomère primaire.

Les vapeurs sortant du four à catalyse sont envoyées dans un réfrigérant descendant qui condense l'eau, l'alcool non déshydraté, et les produits encore moins volatils.

Ceux-ci sont recueillis dans un flacon fermé par un bouchon à deux trous et les gaz poursuivent leur chemin par un tube à dégagement ; les gouttelettes liquides entraînées mécaniquement sont arrêtées par un tampon de coton de verre, et les dernières traces d'eau et d'alcool par passage sur trois colonnes successives contenant respectivement du chlorure de calcium, de la potasse anhydre et de la baryte caustique. Les gaz arrivent alors par la tubu-

lure latérale dans un ballon tubulé dont le col porte une puissante colonne Crismer entourée d'un mélange réfrigérant maintenu vers -10 ou -15° , destiné à arrêter les portions moins volatiles que l'érythrène ; enfin les gaz qui traversent la colonne sont condensés dans un serpentin entouré d'un bon mélange réfrigérant et recueillis dans un ballon tubulé lui-même refroidi ; la tubulure de ce ballon est reliée, par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium, et d'un tube à phosphore rouge à un absorbeur de sûreté à brome, lui-même relié à un absorbeur de sûreté à potasse.

L'érythrène se trouve ainsi séché et rectifié au fur et à mesure de sa formation ; les isomères qui l'accompagnent et qui bouillent nettement plus haut que lui sont presque totalement éliminés ; enfin la partie non condensée est récupérée dans le brome.

Avant de commencer l'opération, on maintient le vide dans l'appareil pendant quelques heures afin d'en dessécher les diverses parties ; les absorbeurs sont alors remplis respectivement des liquides convenables, et l'appareil est relié au départ au tube à catalyse, préalablement porté à 360° ; on admet alors dans celui-ci le méthylvinylcarbinol à un débit de 30 g. à l'heure environ.

Au bout d'une heure l'appareil est en régime ; il n'en sort que quelques rares bulles gazeuses ; l'érythrène se condense lentement dans le serpentin, tandis que les produits moins volatils refluent de la colonne dans le premier ballon tubulé disposé à cet effet et dont on peut faire varier la température de 0 à 40° .

Quand l'opération est terminée, on crée à la sortie des tubes absorbants une dépression qui provoque un léger courant d'air dans l'appareil ; celui-ci entraîne l'érythrène occupant les espaces nuisibles dans le brome ; on isole alors le carbure condensé, et, après avoir remplacé le ballon qui le contenait par un court-circuit entre le tube d'ar-

rivée et le tube de sortie on continue le balayage en ayant soin de chauffer légèrement les liquides condensés qui sont saturés d'érythrène.

Les rendements sont à peu près les suivants ; ils s'entendent pour un catalyseur neuf, celui-ci s'épuisant rapidement :

Erythrène condensé : 25 à 30 o/o.

Erythrène (tétrabromure) : 20 à 25 o/o.

Alcool récupéré : 20 à 30 o/o.

Autres produits : 20 à 25 o/o.

Les liquides condensés sont réunis et lavés par un grand excès d'eau ; il en résulte deux portions l'une renfermant les alcools (solubles dans l'eau), l'autre les produits de condensation (insolubles dans l'eau). La portion aqueuse est reprise par très peu d'éther qui rassemble la totalité des produits de condensation entraînés ; cet éther est joint à la portion insoluble.

La solution aqueuse est distillée lentement ; tous les alcools passent en tête ; ils sont séparés de l'eau par addition de carbonate de potassium, puis étendus d'éther et séchés par un séjour prolongé sur ce sel. C'est de l'étude de ce produit qu'ont été tirées les conclusions exposées au chapitre premier sur l'isomérisation partielle du méthylvinylcarbinol.

Le tétrabromure d'érythrène obtenu, qui provient cependant de la partie la moins pure du carbure, après évaporation de l'excès de brome, formait une masse qu'on peut dire entièrement solide, très légèrement huileuse cependant ce qui montre que même la partie la plus impure du carbure contient une grande majorité d'érythrène.

Pendant toute la préparation, le thermomètre placé au sommet de la colonne de Crismer a marqué $-4^{\circ} \frac{3}{4}$. C'est le point d'ébullition de l'érythrène (Thiele indique -5 à -4°).

La bromuration du carbure condensé a montré qu'il était à peu près pur, et contenait moins de 1/100 de méthyllallène dans l'opération la mieux réussie. Toutefois, avant d'en prendre les constantes, je l'ai distillé de nouveau, cette fois sans colonne, mais je n'ai pu qu'en améliorer la pureté.

Voici les constantes de l'érythrène qui n'avaient pas encore été publiées :

Eb. : $-4^{\circ}75 \pm 0^{\circ}25$; $D_4^{-6} = 0,650 \pm 0,002$; $n_D^{-6} = 1,422 \pm 0,001$; R. M. = $21,10 \pm 0,10$.

Les difficultés que présente la détermination des constantes à une température aussi basse ne me permettent pas de garantir une plus grande précision, mais celle-ci suffit pour affirmer que l'exaltation de l'érythrène (R. M. Théorique = 19,74) est $1,36 \pm 0,10$, c'est-à-dire est très voisine de celle de ses premiers homologues.

J'ai eu plusieurs fois entre les mains des quantités d'érythrène de l'ordre de 30 g. Le carbure a refusé de se solidifier à la température d'un mélange de neige carbonique et d'acétone.

Semi-bromuration de l'érythrène.

Griner prétend que le dibromure liquide qui se forme par la demi-bromuration de l'érythrène est le dibromure 1.2., et que celui-ci s'isomérisé, quand on le chauffe quelque temps à 100° en un mélange de deux dibromures 1.4. l'un cis (liquide), l'autre trans (solide fondant à 54°).

Thiele prétendit au contraire que l'on obtient d'emblée le dibromure solide, accompagné d'une toute petite quantité de bromure liquide sur la constitution duquel il ne se prononce pas.

J'ai donc repris ces expériences.

1°. A 30 g. d'érythrène pur à $97/100$, dissous dans un grand excès de chloroforme pur refroidi à -20° , j'ai

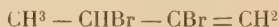
ajouté lentement 80 g. de brome dissous dans le même solvant. L'évaporation de celui-ci a été effectuée sous pression réduite, la température ne dépassant pas 40°, et ne s'y élevant que pendant un temps très court.

J'ai obtenu ainsi d'emblée le dibromure solide accompagné de très peu de liquide. Ce liquide était encore riche en bromure 1.4. trans dissous.

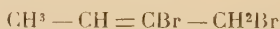
J'en ai séparé par distillation fractionnée un dibromure dont voici les constantes :

Eb. : 43° sous 10 mm. ; $D_4^{18} = 1,8157$; $n_D^{18} = 1,5260$; R. M. = 36,18.

Sous l'action d'un excès de bromé, il ne donne pas de tétrabromure solide ; son point d'ébullition, ses constantes, sa réfraction moléculaire sont exactement celles prévues pour la méthylépidibromhydrine :



extrapolées de celles de la longue série d'homologues décrits par M. Bouis, c'est d'ailleurs le seul parmi les dérivés des carbures linéaires C^4H^6 qui par une nouvelle addition de brome ne donne pas un tétrabromure solide, si on excepte son isomère primaire :



qui ne se forme pas dans ces conditions, et bouillirait d'ailleurs plus haut.

Ce bromure formait 3/100 de l'ensemble, ce qui établit le degré de pureté du carbure initial, car nous allons montrer que tous les autres bromures dérivent de l'érythrène.

Après séparation du dibromure de méthylallène, il restait une dizaine de grammes de bromures liquides, soit 10/100 de l'ensemble des bromures solides et liquides. Ceux-ci ont été minutieusement étudiés.

Ils bouillent de 52 à 81° sous 10 mm., mais il m'a été

impossible d'y déceler un palier quelconque au voisinage du point indiqué par Griner pour le dibromure 1.4. cis. La portion bouillant haut cristallisait ; la partie solide était essorée et lavée, l'éther de lavage joint au filtrat, afin de ne rien perdre des bromures liquides. Malgré ces précautions, la partie liquide s'évanouit rapidement, la quantité de solide isolé augmentant, et, quand il ne resta plus qu'un centimètre cube de liquide, celui-ci, chauffé quelque temps à 100° cristallisa presque intégralement par refroidissement. Nous verrons bientôt l'explication de ces faits curieux.

Le bromure cis, s'il existe n'est pas décelable.

2° J'ai voulu voir si, à une température beaucoup plus basse les résultats seraient encore identiques. 30 g. d'érythrène pur à 99/100 ont été introduits dans un matras plongé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, et il leur fut ajouté 150 g. de chlorure de méthyle.

Au moyen d'un entonnoir à triple paroi, entouré d'ammoniaque liquide lui-même entouré d'un mélange de neige carbonique et d'acétone, on a laissé couler lentement une solution de brome dans le chlorure de méthyle, bien refroidie par ce dispositif. La décoloration du brome est instantanée, même dans ces conditions, et, bien avant la fin de l'addition, il apparaît des cristaux. Le chlorure de méthyle est évaporé dans le vide, de sorte que la température n'a certainement pas dépassé — 50° pendant tout le cours de l'opération.

Malgré cela, il reste dans le ballon, après l'évaporation totale du solvant une masse qui paraît entièrement solide, et qui de fait est constituée par le dibromure 1.4. trans à peu près pur, puisque ces cristaux, non purifiés fondent vers 48°, le corps pur devant fondre à 54°.

Je n'ai pu d'ailleurs y déceler que des traces d'impuretés.

Il semble donc bien que le dibromure 1.4. trans se forme presque uniquement ; nous verrons qu'il nous faudrait

posséder de l'érythrène rigoureusement pur pour qu'il soit vraiment possible d'affirmer qu'il existe du dibromure 1.2. dans le produit de bromuration directe. La rectification de la liqueur mère dans laquelle le bromure solide a cristallisé en donnera toujours, même s'il n'en préexistait pas dans cette liqueur. Et, même avec l'érythrène chimiquement pur, des traces de produits plus bromés (tétrabromures ou dérivés de substitution) pourraient fausser le résultat. En tout cas, je puis affirmer qu'il n'y a que des traces de dibromures liquides, ce qui confirme rigoureusement les expériences de Thiele.

Desmotropie des dibromures 1.2. et 1.4.

Griner indique que le dibromure 1.4. trans bout à 90° sous 16 mm. C'est exact si l'on distille rapidement sans colonne, mais il n'en est plus ainsi si l'on rectifie avec une extrême lenteur à l'aide d'une colonne puissante.

1° 30 g. de dibromure 1.4. trans rigoureusement pur ont été introduits dans un appareil distillatoire, et chauffés progressivement au bain de paraffine. La pression étant de 10 mm., le liquide commence à bouillir quand la température du bain est environ 75°; on s'élève à peine au-dessus de cette température, et lorsque la vapeur atteint le réservoir du thermomètre, celui-ci monte à 52°. Il y reste un certain temps pendant lequel il passe une dizaine de gouttes de liquide, puis la distillation s'arrête à moins que la colonne ne soit extrêmement bien calorifugée; dans ce dernier cas, elle se poursuit à température fixe avec une extrême lenteur. Si l'on pousse un peu le feu, la température monte rapidement à 82°, le bromure qui passe au-dessus de 76° cristallise par refroidissement.

2° On laisse alors remonter la pression, et maintient le bain de paraffine quelques instants vers 110°; on le ramène rapidement vers 75°, et on rétablit le vide; il distille cette

fois environ 1,5 cm³ de produit à 52°, puis on observe les mêmes phénomènes que tout à l'heure.

3° On recommence l'opération en portant cette fois le bain quelque temps à 130°; on peut alors distiller plus de 2 cm³ de liquide à 52°.

4° Après trois ou quatre opérations semblables, on a séparé une notable quantité de corps bouillant à 52°. Celui-ci est alors rectifié à nouveau, en évitant les surchauffes, et il en résulte un liquide dont voici les constantes :

Eb. : 52° sous 10 mm. ; $D_4^{21} = 1,865$; $n_D^{21} = 1,541$; R. M. = 36,1 ; Th. : 35,73.

Le bromure n'a donc pas l'exaltation des bromures 1.4. qui est voisine de 1,4. Il a au contraire à peine celle (0,6) des bromures d'allyle, et la différence s'interprète très bien en le considérant comme le bromure 1.2. En effet, pour tous les dérivés allyliques dont nous connaissons les couples synioniques primaires-secondaires, le dérivé secondaire présente par rapport au dérivé primaire une légère dépression de la réfraction moléculaire. Il nous faut admettre que le dibromure 1.2. qui est jusqu'ici l'unique représentant des bromures d'allyle secondaires a lui aussi une exaltation un peu plus faible que celle des autres bromures d'allyle tous primaires.

La formule du bromure bouillant à 52° sous 10 mm., est certainement :



Refroidi à -40°, et en présence de germes de dibromure 1.4., il dissout ces germes, mais chauffé quelque temps à 100°, puis refroidi, il cristallise presque intégralement, et ne refond plus qu'à 45-48°.

Ces faits s'interprètent bien ainsi :

Le bromure 1.4. est la forme stable à basse température ; à température plus élevée, c'est le dibromure 1.2. qui est

la forme stable. A l'état liquide, ou en solution, il y a équilibre entre les deux formes, mais cet équilibre s'établit très lentement.

La vitesse de transformation d'une forme en l'autre augmente avec la température ; la proportion de forme 1.2. également.

La possibilité d'isoler le bromure 1.4. à l'état pur est due à ce fait que c'est un solide qui se sépare d'un mélange en équilibre, et détruit cet équilibre en sa faveur ; elle est due aussi à la lenteur de l'isomérisation.

La possibilité de séparer le dibromure 1.2. n'est due qu'à cette seconde cause.

Il est possible de séparer à une bonne approximation le bromure 1.2. par distillation fractionnée ; c'est impossible pour le bromure 1.4.

J'ai vérifié, à l'appui de ces affirmations que si l'on augmente la surchauffe au moment de la distillation, ce qui peut s'obtenir soit en augmentant la longueur de la colonne, soit en augmentant la pression, le débit que l'on peut obtenir en dibromure 1.2. pratiquement pur commence d'abord par augmenter, puis, avec le second artifice tout au moins il diminue. Ceci s'interprète très bien : en effet, on commence par augmenter la proportion de bromure 1.2. correspondant à l'équilibre, puis, la température s'élevant encore, il arrive un moment où la transformation inverse se fait dans la colonne pendant le temps que met la vapeur à la parcourir. Pratiquement, le débit maximum que l'on peut atteindre est de l'ordre de 2 gouttes à la minute avec 30 g. de bromure dans le ballon. Il est proportionnel à cette quantité, mais, de toute façon la préparation du bromure 1.2. est une opération lente ⁽¹⁾.

(¹) *Troisième note additionnelle.* Depuis que ce mémoire est à l'impression, j'ai eu connaissance d'un travail tout récent de MM. Farmer, Lawrence et Thorpe (*Journ. of Chem., Soc.*, 1928, p. 729) où il est question de la bromuration de l'érythrène et de la desmotropie de ses dibromures. Qualitativement, nos résultats sont en parfait accord.

La desmotropie des dibromures 1.2. et 1.4. sera confirmée par la démonstration de la tautométrie du dibromure 1.4.

Un point reste extrêmement mystérieux. Comment devons-nous interpréter l'expérience de Griner ? L'auteur est si peu prodigue de détails que toutes les hypothèses sont permises, et qu'aucune n'est probable.

Quoi qu'il en soit, je n'ai jamais pu avoir d'autres bromures que les trois signalés ici, dont aucun ne paraît être le dibromure *cis*.

L'expérience de Thiele, mes propres expériences, les résultats de l'éthérification de l'érythrol, interprétés du point de vue de la synionie, me font considérer comme extrêmement probable une fixation directe en 1.4. prépondérante.

Peut-être le carbure de Griner, qui bout à $+ 1^{\circ}$ n'était-il pas identique à celui de Thiele et au mien, lesquels bouillent tous deux de -5° à -4° ?

Tautométrie du dibromure 1.4. trans.

La saponification du bromure de crotyle par l'eau légèrement alcaline avait conduit non pas à un seul, mais à deux alcools : l'alcool crotylique et le méthylvinylecarbinol ; les deux isomères s'étaient faits en quantités comparables ; on pouvait donc penser que la saponification du dibromure 1.4. serait elle aussi partiellement anormale. L'expérience a confirmé ces prévisions.

35 g. de dibromure 1.4. bien purifié ont été chauffés

Toutefois, la proportion de dibromure 1.2. trouvée par les auteurs, soit dans le produit brut de la bromuration, soit dans l'allélotrope à 100° est plus forte que la mienne.

Mais les auteurs l'évaluent en pesant la partie non cristallisable des dibromures, méthode qui donne certainement un excès. J'ai au contraire pesé le dibromure 1.2. réellement isolable par distillation, ce qui donne un défaut ; la vérité est certainement entre les deux, soit de l'ordre de 15/100 de dibromure 1.2. dans le produit de la bromuration à -15° , de l'ordre de 8/100 dans l'allélotrope à 100° .

Mais il demeure certain que, dans la bromuration effectuée à basse température (-90°), la proportion de dibromure 1.2. est bien plus faible.

vers 90° pendant une douzaine d'heures en présence d'un grand excès d'eau contenant un très léger excès de carbonate de sodium sur la quantité nécessaire pour neutraliser l'hydracide résultant de la saponification.

Le bromure a complètement disparu. Les glycols formés ont été séparés des sels métalliques par la méthode exposée dans un précédent chapitre, et rectifiés. J'ai recueilli :

3 g. d'un glycol bouillant à 94° sous 12 mm. et dont les constantes :

$$D_4^{21} = 1,0469; \quad n_D^{21} = 1,4628; \quad R. M. = 23,135$$

s'accordent à 1/10.000° près avec celles de l'érythrol déterminées d'autre part, et 6 g. d'un autre glycol bouillant à 131°5 (corrigé) sous 12 mm., et fondant à 25° et dont les constantes :

$$D_4^{21} = 1,0699; \quad n_D^{21} = 1,4772; \quad R. M. = 23,25$$

diffèrent de 1/10.000° de celles de l'érythrène glycol 1.4. dont l'étude sera vue un peu plus loin.

La séparation des deux glycols est quantitative en un seul tour de distillation ; il a passé une seule goutte de liquide entre 94 et 130° ; le point de fusion du second glycol ne différait que d'un demi-degré de celui du corps absolument pur.

On voit que la saponification directe se fait avec d'excellents rendements et fournit les deux isomères synioniques à la fois.

La quantité d'érythrol isolé est la moitié de celle de l'isomère biprimaire ; l'érythrol plus volatil a d'ailleurs pu être entraîné plus que l'autre glycol pendant l'élimination des solvants ; le rapport érythrol : érythrène-glycol 1.4. est donc au moins égal à 1/2 ; or, à la température à laquelle fut effectuée la saponification, le rapport bromure 1.2. : bromure 1.4. est de l'ordre de 5 o/o, et la vitesse de transformation assez lente.

Il convient donc de voir dans l'anomalie de la saponification une confirmation de plus de la théorie de la synionie, et non le résultat de la juxtaposition des produits de la saponification indépendante des formes 1.2. et 1.4. avec réaction normale sur chacune de ces formes.

Je n'ai pu isoler aucun autre produit ; pas de glycol cis. Tout au plus l'eau éliminée après la réaction avait une légère réaction aldéhydique. La présence d'aldéhyde crotonique s'expliquerait très bien, mais je ne puis affirmer la nature de l'aldéhyde (1).

Dérivés du dibromure 1.4.

J'ai repris sur le bromure 1.4. toute la série des réactions effectuées sur ses homologues supérieurs impurs.

Le passage à la diacétine 1.4. s'est fait avec d'assez bons rendements. J'ai très nettement amélioré la pureté du produit décrit par Griner qui indique un point d'ébullition trop bas d'une dizaine de degrés. La diacétine que j'ai isolée bout et fond à point fixe :

F. : 16° ; Eb. : 115° sous 12 mm. ; $D_4^{20} = 1,0802$; $n_D^{20} = 1,4439$; R. M. = 42,29 ; Th. : 42,27.

Masse moléculaire par indice de saponification : 171,8. Théorique : 172.

Il y a quelques gouttes d'un produit de tête qui est également une acétine car ses constantes sont très voisines de celles de la diacétine 1.4.

(1) *Quatrième note additionnelle.* En présence d'un liquide à réaction aldéhydique, j'ai tout de suite pensé à l'aldéhyde crotonique, guidé d'une part par l'odeur, d'autre part par des considérations théoriques qui permettaient d'en prévoir la présence. Cette hypothèse est, sinon vérifiée, du moins rendue extrêmement probable du fait que la saponification aqueuse du dibromure de méthylérythrène a fourni de l'aldéhyde



identifiée cette fois sans ambiguïté.

Il s'agit sans doute de la diacétine de l'érythrol, mais je n'ai pu le démontrer faute de matière.

Le passage de la diacétine 1.4. au glycol est normal, je tiens à souligner ici la grande analogie avec les réactions des dérivés crotyliques (cf. Ch. I).

Le glycol 1.4. trans :



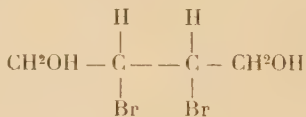
identique à celui provenant de la saponification directe, a les constantes :

F. : 25°5 ; Eb. : 131°5 (cgé) sous 12 mm. ; D_4^{20} (liq. surf.) = 1,0698 ; n_D^{20} (liq. surf.) = 1,4772 ; R. M. = 23,24 ; Th. (Brühl) : 23,16 ; Th. (Eisenlohr) : 23,24.

Analyse :

Subst. : 0,2960 ; CO^2 : 0,5920 ; H^2O : 0,2418 ; C o/o : 54,545 ; H o/o : 9,077 ; Th. : 54,545 et 9,091.

La bromuration de ce glycol en solution éthérée donne quantitativement la dibromhydrine bisecondaire de l'érythrite inactive :



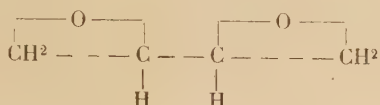
fondant à 134°.

Analyse :

Subst. : 0,1432 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 15,00 ; $\text{KCNS N}/10$: 3,47 ; Br o/o : 64,41 ; Th. : 64,51

La transbromuration intégrale du glycol 1.4. a été démontrée ainsi. Le glycol dissous dans l'éther a été saturé de brome, et, sans isoler le bromure, j'ai traité sa solution éthérée par la potasse sèche.

J'ai pu obtenir ainsi le dioxyde inactif :



déjà décrit par Griner :

F. : -16° ; Eb. : 38° sous 12 mm. ; $D_4^{20} = 1,1157$; $n_D^{20} = 1,4330$;
R. M. = 20,03.

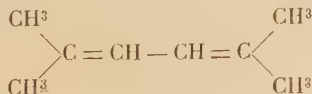
La rectification n'eût pas séparé les isomères stériques s'il y en avait eu, or l'oxyde purifié seulement par distillation fractionnée fondait à point fixe.

Il fut de plus hydraté par ébullition avec l'eau pure, et l'érythrite obtenue maintenue quelques heures dans le vide sulfurique fondait à 120° très exactement. Si le glycol 1.4. avait subi, ne fût-ce que dans une proportion minime la cis-bromuration, l'érythrite inactive eût été accompagnée de traces d'érythrite racémique, et son point de fusion moins net.

Cette suite de réactions est une synthèse totale de l'érythrite inactive, puisque toutes les matières premières ont été synthétisées. Elle ne diffère guère de celle de Griner, mais semble susceptible de biens meilleurs rendements.

J'estime que l'érythrite inactive peut être obtenue à partir de l'acroléine avec un rendement supérieur à 8/100, et à partir de l'érythrène avec un rendement supérieur à 33/100. Ce ne sont là que des minimums très largement calculés.

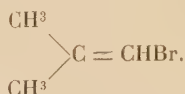
Le diisocrotyle (1,1,4,4, tétraméthylérythrène).



Préparation.

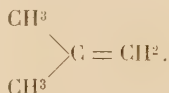
J'ai fait appel, pour la préparation du diisocrotyle à une méthode toute différente de celle qui m'avait servi

dans le cas des autres carbures. Cette érythrénique était en effet connu depuis les travaux de Przibtek ⁽¹⁾, et sa préparation classique. M. Kirmann ⁽²⁾ l'avait légèrement modifiée, et mes efforts n'ont tendu qu'à améliorer le rendement et surtout la pureté du carbure. La méthode consiste à faire agir le sodium sur le bromure d'isocrotyle.

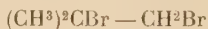


Je décrirai donc rapidement la préparation du bromure, et plus en détail la réaction du sodium dont dépend en définitive le succès de l'opération.

La matière première employée a été le triméthylcarbinol commercial. Cet alcool déshydraté catalytiquement en présence d'alumine donne à peu près quantitativement l'isobutylène :



Ce gaz est reçu dans une solution chlorocarbonique de brome à 30/100 maintenue à -20° , mais, malgré cette précaution, et d'autant plus qu'on laisse la température s'élever davantage, à côté du dibromure attendu :



il se forme une quantité importante de produits substitués, parmi lesquels la tribromhydrine de la 2. méthylglycérine, et un bromure solide fondant avec décomposition bien au-dessus de 200° dont l'analyse a été faite, et correspond à 85,33/100 de brome, soit très approximativement le pourcentage de brome exigé par la formule : $(\text{C}^1\text{H}^6\text{Br}^4)^n$. La constitution de ce bromure accessoire n'a pas été élucidée.

(¹) PRZIBTEK, *Journ. Soc. Ch. Russe*, 20, p. 507.

(²) KIRMAN, *Comp. rend.*, 181, 1925, p. 673.

Le bromure d'isobutylène obtenu avec un rendement de 60/100 à partir du triméthylcarbinol, cède facilement une molécule d'acide bromhydrique à la potasse alcoolique en léger excès, ce qui conduit presque quantitativement au bromure d'isocrotyle.

Pour passer de celui-ci au diisocrotyle, je me suis finalement arrêté à la technique suivante :

70 g. de sodium sont finement pulvérisés dans un ballon de 1 l. au sein du xylène bouillant. Le xylène, après refroidissement est décanté, et les dernières traces en sont éliminées par 5 lavages à la benzine pure suivis de décantations. Cette précaution est importante car le xylène bout très près du diisocrotyle. On laisse enfin dans le ballon 150 g. de benzine.

On maintient le tout au bain-marie entre 55 et 65° pendant toute l'opération. Le ballon est relié à un réfrigérant ascendant par un bouchon donnant également passage à la tige d'une ampoule à robinet ; du haut de ce réfrigérant part un tube à dégagement se rendant dans un laveur de sûreté rempli d'une solution chlorocarbonique de brome.

Le diisocrotyle est alors introduit par l'ampoule. Après l'addition de quelques centimètres cubes, on attend que la réaction s'amorce, ce qui se manifeste par une légère élévation de température et un léger brunissement de la benzine, bientôt suivi d'un dégagement gazeux constitué par l'isobutylène que le brome absorbera ; il rentrera au besoin dans le cycle des opérations.

On laisse alors tomber lentement 3 molécules-grammes de bromure d'isocrotyle. Le dégagement gazeux se poursuit, on recueille au total 1.2. molécule-gramme d'isobutylène dans le brome. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on porte le ballon à 80° pendant quelques minutes, laisse refroidir et décante la benzine ; la masse solide volumineuse qui remplit le ballon est lavée 5 à 6 fois avec 150 cm³ d'éther anhydre, puis attaquée par l'eau avec précaution.

On ne peut extraire de cette eau que des résines, et c'est la présence de ces produits très condensés qui rend possible une explication du phénomène d'hydrogénation observé (formation d'isobutylène) ; l'hydrogène nécessaire leur est sans doute emprunté.

La partie utile des produits de réaction est contenue dans les solutions benzénique et éthérée, lesquelles, mélangées, sont filtrées. Au liquide brun foncé ainsi obtenu, on ajoute 1 g. d'hydroquinone, et distille sous des pressions décroissantes. La partie utile bout au-dessous de 80° sous 50 mm. Elle est de nouveau rectifiée en présence d'hydroquinone sous la pression atmosphérique. La majeure partie qui bout entre 128 et 136° est alors purifiée par cristallisation fractionnée par une méthode tout à fait analogue à celle qui permet d'obtenir l'acide acétique pur.

Voici les constantes du produit que j'ai préparé et qui semble très pur :

F. : 14°5 ; Eb. : 134°5 (cogé) ; $D_4^{18} = 0,7646$; $n_D^{19} = 1,4796$; R. M. = 40,98 ; Th. : 38,17.

Ce carbure est, de tous les érythréniques acycliques, celui qui présente la plus forte exaltation.

Les points d'ébullition publiés s'échelonnaient sur plusieurs degrés, le meilleur point de fusion donné était + 7°. Le progrès très sensible est sans doute dû à l'emploi d'un antioxygène qui a retardé l'altération du carbure.

L'emploi de solvants bien anhydres a, lui aussi son importance ; il évite la présence de carbures étrangers qui, sans doute sous la forme de dérivés sodés, en seraient libérés par des traces d'eau ; ils nuisent peut-être à la conservation du diisocrotyle. Le mien s'est conservé plusieurs jours, et le point de fusion ne s'est pas abaissé dans cet intervalle.

*Bromuration du diisocrotyle,**Desmotropie des dibromures 1.2. et 1.4.*

La fixation de deux atomes de brome par molécule a été effectuée exactement comme pour les autres carbures. La décoloration du brome est instantanée ; elle se ralentit au moment de l'addition des dernières gouttes, et il se dégage alors des traces d'hydracide.

L'élimination du solvant se fait en aspirant celui-ci par une pompe à grand débit, ce qui permet de maintenir la température aux environs de 0° pendant toute cette opération ; à la fin seulement, on laisse la température s'élever vers 20°, afin d'éliminer les dernières traces de tétrachlorure. Le résidu est, suivant les opérations, ou complètement liquide, ou parsemé de quelques cristaux. De toute façon, il ne tarde pas à en apparaître quelques-uns après un temps plus ou moins long. S'ils préexistaient, on les sépare par essorage, et on observe le liquide.

Au bout de peu de temps, il se trouble, et de nouveaux cristaux apparaissent. Ces germes croissent d'autant plus lentement que la température est plus basse, bien que la viscosité du liquide reste faible.

Si l'on essore les cristaux à — 20°, de nouveaux germes se forment dans le filtrat maintenu à cette température, ils se redissolvent si on le réchauffe à + 20°, mais réapparaissent au bout de deux heures dans le liquide maintenu à + 20°. Il ne s'agit donc pas d'un phénomène de retard à la solidification, mais d'une transformation de la matière.

Abandonné deux jours à la température ambiante, le liquide se prend en totalité en une masse solide, et ce solide est identique aux premiers cristaux recueillis.

Par deux cristallisations effectuées dans l'éther bien anhydre, j'ai pu séparer des cristaux tout à fait incolores, et

d'aspect très séduisant ; ils ne le gardent d'ailleurs pas longtemps.

Le point de fusion pris par la méthode du tube capillaire est très mauvais (le corps fond de 46 à 56°, en laissant la température s'élever à la vitesse courante), mais semble s'améliorer et se rapprocher de 45° à mesure que cette vitesse décroît.

Au bloc de Maquenne, au-dessus de 45°, les cristaux fondent entièrement en un temps plus ou moins long, mais la fusion n'est pratiquement instantanée que quand le bloc est à 72°. Voici d'ailleurs un ordre de grandeur des temps nécessaires à la fusion complète de 1 mg. de substance environ en fonction de la température :

45°	47°	54°	64°	65°	67°	68°	69°	70°	71°	72°
∞	150"	65"	25"	20"	14"	11"	7"	3"	1"	0

J'ai repris l'étude du point de fusion apparente (45° environ) sur une quantité de matière plus importante. 8 g. de solide ont été introduits dans un tube à essai, et celui-ci plongé dans un bain d'eau dont la température s'est élevée lentement de 39 à 49° en 1 heure environ. Un thermomètre en contact aussi bon que possible avec le solide en indiquait la température. Voici, en fonction du temps (de 3 en 3 minutes) les indications de ce thermomètre ; le liquide est apparu à la 18^e minute ; le solide a disparu à la 42^e.

Temps :	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Température :	39°	40°	41°	42°	43°	44°	44°6	44°8	44°8	44°7	44°9
							F ₁				
Temps :	33	36	39	42	45	48	51	54	57	60	63
Température :	45°	45°2	45°1	45°1	45°8	47°	48°	48°6	49°2	49°	49°6
							F ₂				

On voit que pendant tout le temps de la fusion apparente, la température est demeurée sensiblement constante. Au refroidissement, les phénomènes inverses ont été observés, mais le long chauffage du corps aux environs de 50° l'avait légèrement décomposé avec perte d'acide bromhydrique ;

aussi, la solidification n'a commencé qu'à $42^{\circ}5$, et n'a été pratiquement complète qu'à 38° . Le corps avait pris une teinte jaunâtre.

45° est un point de transformation ; le point de fusion véritable est voisin de 72° . Mis par ces constatations sur la voie d'une explication, je les ai complétées par les expériences suivantes :

1° Fondue très rapidement par immersion brusque du récipient qui la contient dans un bain maintenu à 80° , et refroidie immédiatement à 0° , la substance recristallise intégralement.

2° Maintenue quelque temps vers 60° , elle ne cristallise que partiellement à 0° , mais, abandonnée ensuite à elle-même, elle finit par se prendre en masse.

3° Dissoute rapidement dans l'éther, elle recristallise intégralement par évaporation rapide du solvant.

4° Si la solution éthérée a été portée quelques minutes à l'ébullition, l'évaporation du solvant laisse, à côté du solide une partie liquide qui se concrétise avec le temps.

5° La recristallisation intégrale du liquide maintenu au-dessus de 45° puis refroidi est d'autant plus lente que la température est plus éloignée de 45° ; elle est extrêmement lente à -33° .

Toutes ces propriétés sont celles d'un corps existant sous deux formes desmotropes ; les deux formes ne peuvent être en équilibre qu'à une seule température sous la pression atmosphérique. Au-dessous de 45° , c'est la forme solide qui est stable ; au-dessus, c'est une solution de la forme solide dans la forme liquide. La forme liquide pure existe seulement au moment de sa formation, c'est-à-dire prend naissance dans la bromuration du carbure, elle ne peut être reproduite à partir de la forme solide, car les deux formes sont indistillables.

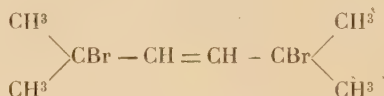
Les vitesses de transformation augmentent avec la température, mais ne sont encore pas très rapides même à 80°

Les résultats ne diffèrent de ceux observés sur l'érythrène que du fait qu'ici c'est la forme liquide qui se forme d'emblée. Il est extrêmement probable qu'il s'agit des deux dibromures 1.2. et 1.4., le bromure 1.4. plus symétrique étant la forme solide.

Le tétraméthylérythrène fixerait donc le brome en 1.2. et non en 1.4. comme l'érythrène ; à une même température, les vitesses de transformation réciproques des deux bromures sont plus rapides ici que pour les dibromures d'érythrène. Ces deux faits trouvent une explication dans l'influence des groupes méthyle très négatifs qui, d'une part s'oppose à l'activation simultanée des doubles liaisons, c'est-à-dire à la fixation du brome en 1.4., d'autre part augmente la mobilité du brome en position 4., c'est-à-dire facilite son passage à la position 2.

La synthèse assigne à l'ensemble des bromures la formule brute $C^8H^{14}Br^2$. En effet : 27,5 g. de diisocrotyle et 40 g. de brome ont fourni 66,5 g. de dibromure liquide entièrement transformable en solide

Le dibromure solide :



a été analysé.

Trop instable pour se prêter à la réaction de Baubigny, le composé n'a pu être analysé que par la méthode à la potasse alcoolique : 0,4080 de substance ont été chauffés 5 minutes avec une solution de 1 g. de potasse pure dissous dans 20 cm³ d'alcool. A ce mélange furent ajoutés 40 cm³ d'une solution décimormale de nitrate d'argent, puis 1 cm³ d'une solution saturée d'alun ferrique, et de l'acide azotique jusqu'à acidité. L'excès d'argent fut dosé au sulfocyanure décimormal ; il a fallu 9,90 cm³ de cette solution, d'où .

Br/100 : 59,02 ; Calculé pour $C^8H^{14}Br^2$: 59,26.

Tentatives de passage à un tétrabromure.

La fixation de 4 atomes de brome sur le diisocrotyle a été tentée de deux manières :

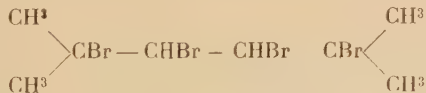
1° A partir du carbure et du brome, ce qui revient à tenter la bromuration du dibromure liquide.

2° A partir du dibromure solide.

Dans le premier cas, on ne peut dépasser la moitié du brome théorique sans qu'il se dégage quantitativement l'hydracide. Dans le second, les premières gouttes de brome provoquent un dégagement d'acide bromhydrique.

Si l'on persiste à vouloir ajouter les 4 atomes de brome, on arrive à un liquide brun, fumant à l'air, qui, après lavage à l'eau contenait un léger excès de brome sur la quantité calculée pour $C^8H^{12}Br^2$, liquide pratiquement indistillable dont l'étude n'a pu être poussée plus loin.

Le tétrabromure décrit n'a donc très probablement pas la formule :



C'est plus vraisemblablement un isomère. D'ailleurs le tétrabromure en question est donné comme étant liquide, état physique bien incompatible avec sa formule très symétrique, et portant 4 groupements méthyle.

*Évolution des dibromures de diisocrotyle.**Quelques dérivés.*

Le bromure solide se conserve peu de temps, même dans le vide sulfurique et à l'obscurité. Les arêtes des cristaux s'arrondissent, il se dégage de l'acide bromhydrique, et les cristaux qui se dissolvent dans le liquide provenant de cette décomposition semblent fondre.

A l'air et à la lumière, la décomposition est extrêmement rapide ; le liquide qui en résulte est hétérogène, car l'acide bromhydrique dégagé condense l'humidité atmosphérique. En quelques heures les cristaux sont perdus, sans même l'espoir de pouvoir purifier de nouveau ce qui en reste.

En solution, les bromures s'altèrent encore davantage ; en moins d'une heure, une solution éthérée fume à l'air et en condense l'humidité ; aussi faut-il de grandes précautions pour faire cristalliser le bromure solide dans ce solvant.

J'ai cherché à régulariser cette décomposition spontanée, afin d'en étudier les résultats.

Elle s'opère très régulièrement ainsi :

La solution du bromure dans le tétrachlorure (il est avantageux de prendre le produit brut de la bromuration) est distillée sous la pression atmosphérique. Le solvant entraîne avec lui la presque totalité de l'acide bromhydrique ; il reste un produit noirâtre qui est rectifié sous très basse pression.

J'ai isolé ainsi, avec un rendement de 60/100 du diisocrotyle un bromure dont la rectification est pénible. En plus des difficultés dues à la présence d'acide bromhydrique, il semble probable qu'il existe deux variétés desmotropes dans le corps que je vais décrire, car, même après l'élimination de l'hydracide, sa distillation est accompagnée des mêmes phénomènes que celle des bromures d'érythrène ; en tout cas, si on ne distille pas à une extrême lenteur, le corps passe dans un intervalle de deux degrés seulement.

Voici ses constantes :

Eb. : 64^o-67^o sous 3 mm., 87^o-89^o sous 12 mm. 5 ; $D_4^{18} = 1,2230$;
 $n_D^{18} = 1,5522$.

Il s'agissait évidemment d'un monobromure, qui, d'après son origine devait avoir pour formule brute : $C^9H^{13}Br$, ce que l'analyse a vérifié.

Analyse :

Subst. : 0,4264; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 25,00; $\text{KCNS N}/10$: 2,30; $\text{Br O}/0$: 42,59; Th. : 42,33.

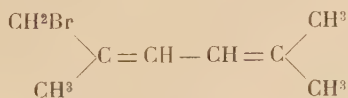
Mais le corps n'avait aucunement l'allure des bromoéthyléniques ; il fallait donc admettre que le départ de HBr ne s'était pas fait entre deux atomes de carbone de la chaîne érythrénique.

Le point d'ébullition exigeait d'ailleurs un brome primaire, et la mobilité de ce brome qui réagit à froid sur la potasse alcoolique diluée confirmait ce fait qu'il ne devait pas être lié à un carbone siège d'une double liaison.

L'odeur du bromure rappelait celle du bromure de géranyle ; une analogie fonctionnelle semblait probable.

L'exaltation de la réfraction moléculaire était très élevée ($R. M. = 49,39$. Th. 46,01). Il fallait donc chercher parmi les formules possibles celles qui présenteraient des groupements à fortes exaltations ; fonction bromure d'allyle et fonction carbure érythrénique.

En présence de ces données, c'est à des considérations théoriques que je fis appel pour chercher à déterminer par quel mécanisme de telles fonctions pouvaient être créées, et c'est l'accord des conclusions théoriques (exposées dans la première partie), et des remarques ci-dessus qui m'amena à donner au monobromure la formule :



que je vais essayer de vérifier.

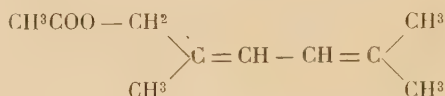
Étude de quelques dérivés. — J'ai fait appel à une réaction à peu près normale des bromures d'allyle primaires, celle de l'acétate de sodium qui donne presque exclusivement l'acétine primaire correspondante.

La réaction de l'acétate de sodium s'amorce d'elle-même

à froid, le liquide s'échauffe ; on termine par 5 minutes d'ébullition, puis on extrait l'acétine par les méthodes ordinaires.

Le rendement est médiocre ; des réactions secondaires donnent d'une part très peu d'un carbure non étudié (vraisemblablement C^8H^{12}), d'autre part son dimère bouillant vers 115° sous 3 mm., visqueux, et se polymérisant plus encore à de nouvelles rectifications. L'analyse d'une fraction ayant passé entre 108 et 120° sous 3 mm. a donné les nombres : C o/o : 87,32 H o/o 11,11, la formule $C^{18}H^{24}$ voudrait : C o/o : 88,88 H o/o : 11,11.

Quant à l'acétine :



Elle bout à 77^0 - 79^0 sous 3 mm., 103^0 - 105^0 sous 14 mm.

$D_4^{18} = 0,9570$; $n_D^{18} = 1,4890$; R. M. = 50,67 ; Th. : 49,21.

L'exaltation est tout à fait compatible avec la présence d'une chaîne érythrénique.

Masse moléculaire par indice de saponification : 173.

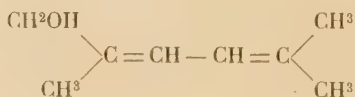
Théorique : 168.

L'odeur est agréable et rappelle celle de l'acétate de géranyle.

L'acétine est très instable ; en quelques jours elle se résinifie.

La saponification faite par la soude a donné l'alcool avec un rendement de 60/100 ; il s'est fait aussi des résines.

Voici les constantes de l'alcool :



Eb. : 77°-78° sous 4 mm., 84°-86° sous 7 mm. ; $D_4^{17} = 0,9197$;
 $n_D^{17} = 1,5095$; R. M. = 40,94 ; Th. : 39,65.

L'exaltation est encore très compatible avec la formule :

Analyse :

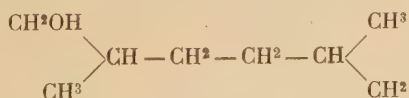
Subst. : 0,2210 ; CO_2 : 0,6120 ; H_2O : 0,2185 ; C o/o : 75,52 ;
 H o/o : 10,99 ; Th. : 76,19 et 11,11.

L'odeur de l'alcool rappelle celle des alcools terpéniques acycliques.

Afin de vérifier la formule de cet alcool, et, partant, celle du bromure dont il dérive, j'ai tenté de l'hydrogéner par la méthode de MM. Lespieau et Vavon. Ayant opéré sur 2,2 g. d'alcool (tout ce qui me restait) je n'ai pu fixer que 75/100 de l'hydrogène théorique. La fixation est très lente le liquide a jauni fortement, et, après le départ du solvant, j'ai trouvé un résidu très visqueux dont je n'ai pu extraire que quelques gouttes de liquide distillable. Ce liquide est un alcool, et bout de 180 à 184°.

Je n'ai pas pu le purifier.

L'alcool saturé correspondant avec lequel je voulais identifier le produit d'hydrogénation est connu ⁽¹⁾ :



bout à 179-180°. A défaut d'une identification meilleure, je me contente de celle-là ; d'ailleurs, la filiation des trois derniers produits rend leur formule assez peu douteuse ; les mauvais rendements de deux des réactions et surtout la grande tendance à la résinification des produits intermédiaires font que l'obtention de quelques centimètres cubes de l'alcool saturé, est pénible et en conséquence l'identification rigoureuse de mes produits difficile.

(1) CARLETON-WILLIAMS, *Berichte*, 10, 1877, p. 908.

CONCLUSIONS DE LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans cette seconde partie, je me suis efforcé de mettre en évidence les vérifications expérimentales des conclusions théoriques énoncées dans la première.

Ces vérifications sont inégales ; pour les unes, on peut parler de quasi-certitude, pour les autres, seulement, de bonne probabilité. J'espère avoir mis en relief la valeur relative des diverses conclusions.

Au cours de cette étude, de nombreux corps nouveaux ont été préparés.

Ici encore, il convient de distinguer ceux qui ont été obtenus à un état de pureté non douteuse et dont les formules sont certaines, de ceux dont la formule développée, la formule stérique surtout, est encore quelque peu incertaine, de ceux enfin qui n'ont pas été isolés très purs, soit que leur nature ne se prête pas à une meilleure séparation, soit que je n'en aie eu entre les mains que des quantités très faibles.

Parmi le corps déjà décrits, il en est, comme les carbures érythréniques en C^5 , C^6 et C^7 , que je n'ai jamais retrouvés à l'état de pureté de ceux dont on trouve mention dans la littérature ; par contre, j'ai rencontré des composés déjà décrits, mais dont les constantes n'avaient pas été intégralement publiées, d'autres qui n'avaient manifestement pas été obtenus à l'état pur avant ce travail.

J'ai rassemblé dans le tableau qui suit les constantes des corps nouveaux préparés, en les rangeant par séries offrant les mêmes garanties de sûreté, et j'y ai ajouté la liste des corps insuffisamment décrits, et de ceux dont mes méthodes ont nettement amélioré la pureté.

Toutefois, depuis que ce mémoire est à l'impression, des publications récentes d'auteurs étrangers, et de nouvelles expériences personnelles sont venues confirmer des résultats encore un peu douteux ; j'ai exposé dans des notes additionnelles ces quelques confirmations qui confèrent une probabilité plus grande aux formules données dans ce tableau comme encore incertaines.

DES COMPOSÉS NOUVEAUX

pas douteux (corps uniques ou racémiques).

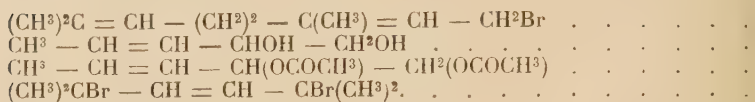
F.	Eb.	D ₄	n _D	R. M.	R. M.	Th.
»	74-74°5 s. 12,5	1,2990 ^{22°}	1,4588 ^{22°}	45,99	45,73	46,04
»	89-89°5 s. 12,5	1,3130 ^{22°}	1,4710 ^{22°}	46,30	45,73	46,04
»	64°5 s. 12	1,8225 ^{22°}	1,5630 ^{22°}	40,28	40,08	
22°45	129° s. 20	0,9745 ^{18°}	1,6368 ^{18°}	51,53	45,68	
»	112°5 s. 11	1,0446 ^{23°}	1,4398 ^{23°}	46,91	46,87	
»	127° s. 14	1,0234 ^{17°}	1,4730 ^{17°}	27,81	27,76	
25°	155° s. 12	1,0762 ^{21°}	1,4850 ^{21°}	52,73	51,08	
106°5	161° s. 12	»	»	»	»	
25°5	131°5 s. 12	1,0699 ^{21°}	1,4772 ^{21°}	23,25	23,16	23,24
134°	»	»	»	»	»	

rès probable, ou totalement inconnue.

Formules	F.
$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{[3]} - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{[3]} - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \text{C} - \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & \text{Br} & \text{Br} & \text{OH} & & \\ \text{[3]} - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \text{C} - \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ \text{[3]} - & \text{CHBr} & - & \text{CBr} & = & \text{CBr} & - \text{CHBr} - \text{CH}_3 \end{array} $	109°5 162° 159° 113°

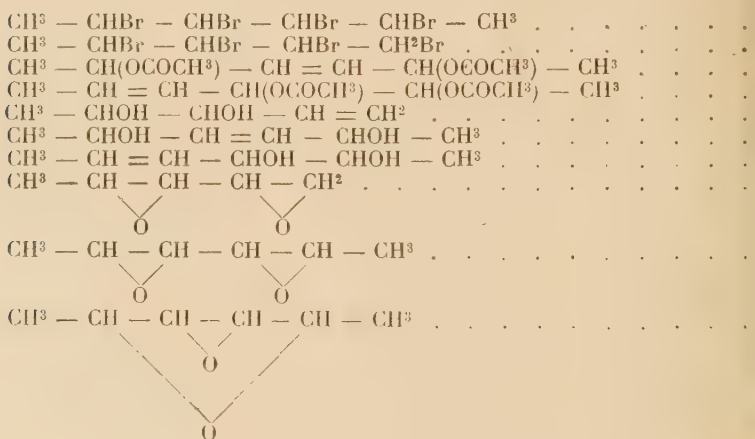
Corps purs dont la formule plane est seule

Formules



Corps qui sont certainement

Formules planes



très probable (corps uniques ou racémiques).

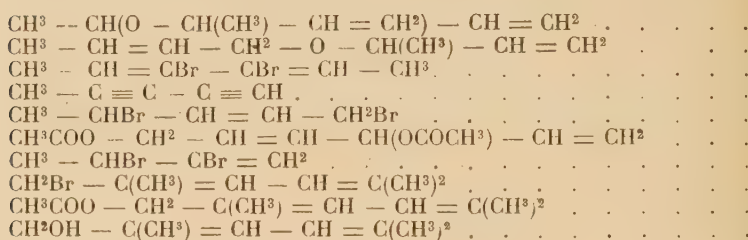
F.	Eb.	D ₄	n _D	R. M.	R. M.	Th.
»	101-102° s. 12	1,094022 ^b	1,485622 ^o	56,16	55,22	55,31
»	100° s. 14	1,014617 ^o	1,463317 ^o	27,72	27,76	
»	102-104° s. 14	1,048215 ^o	1,443015 ^o	47,03	46,89	
72°	(point de fusion apparente : 45°).					

mélanges d'isomères stériques.

F.	Eb.	D ₄	n _D	R. M.	R. M.	Th.
»	128-133° s. 3	2,199016 ^o	1,583116 ^o	61,12	61,24	
»	121-130° s. 3	2,319518 ^o	1,591518 ^o	56,62	56,56	
»	117-118° s. 14	1,024721 ^o	1,441021 ^o	51,54	51,47	
»	106-109° s. 14	1,021021 ^o	1,439021 ^o	51,56	51,47	
»	93° s. 11	1,008220 ^o	1,457520 ^o	27,63	27,76	
»	117-118° s. 11	0,986521 ^o	1,466021 ^o	32,57	32,37	
»	99-100° s. 11	0,983821 ^o	1,461421 ^o	32,39	32,37	
»	146° s. 760	1,081317 ^o	1,438217 ^o	24,29	24,28	
»	161° s. 760	1,031221 ^o	1,437521 ^o	28,99	28,88	
»	151° s. 760	1,037021 ^o	1,435021 ^o	28,68	28,88	

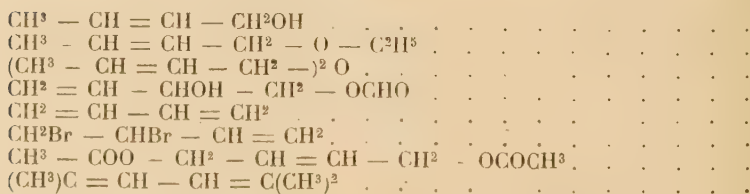
Corps dont la formule plane est très probable, mais qui n'ont pas leur position

Formules



Corps dont les constantes n'avaient pas été publiées et dont la position

Formules



pas été séparés à l'état tout à fait pur (traces d'isomères de d'impuretés étrangères).

F.	Eb.	D ₄	n _D	R. M.	R. M.	Th.
»	123-125 ⁰	0,7975 ²² ⁰	1,4185 ²² ⁰	39,86	39,83	39,85
»	133-135 ⁰	0,8075 ²² ⁰	1,4245 ²² ⁰	39,88	39,83	39,85
»	83-86 ⁰ s. 12	1,6700 ²² ⁰	1,5400 ²² ⁰	45,16	44,68	
»	54-56 ⁰	0,7375 ²¹ ⁰	1,4431 ²¹ ⁰	23,00	21,35	
»	85-86 ⁰ s. 11	1,7482 ¹⁵ ⁰	1,5123 ¹⁵ ⁰	41,65	40,47	
»	129-131 ⁰ s. 12	1,0700 ²¹ ⁰	1,4760 ²¹ ⁰	52,18	51,08	
»	42-43 ⁰ s. 10	1,8157 ¹⁸ ⁰	1,5620 ¹⁸ ⁰	36,18	35,73	
»	87-89 ⁰ s. 12	1,2230 ¹⁸ ⁰	1,5522 ¹⁸ ⁰	49,39	46,01	
»	103-105 ⁰ s. 14	0,9570 ¹⁸ ⁰	1,4890 ¹⁸ ⁰	50,67	49,21	
»	84-86 ⁰ s. 7	0,9197 ¹⁷ ⁰	1,5095 ¹⁷ ⁰	40,94	39,65	

déjà décrits dont la pureté a été nettement améliorée.

F.	Eb.	D ₄	n _D	R. M.	R. M.	Th.
»	120 ⁰	0,8500 ²¹ ⁰	1,4260 ²¹ ⁰	21,79	21,64	21,76
»	100 ⁰	0,7870 ²² ⁰	1,4050 ²² ⁰	31,14	31,01	
»	143-144 ⁰	0,8138 ²² ⁰	1,4275 ²² ⁰	39,87	39,85	
»	89 ⁰ s. 13	1,1100 ²⁰ ⁰	1,4467 ²⁰ ⁰	27,91	28,09	
»	— 4 ⁰ 75	0,650—6 ⁰	1,422—6 ⁰	21,11	19,74	
»	52 ⁰ s. 10	1,865 ²¹ ⁰	1,541 ²¹ ⁰	36,10	35,73	
16 ⁰	115 ⁰ s. 12	1,08075 ²⁰ ⁰	1,4439 ²⁰ ⁰	42,29	42,27	
14 ⁰ 5	134 ⁰	0,7646 ¹⁸ ⁰	1,4796 ¹⁸ ⁰	40,98	38,17	

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1

PARTIE THÉORIQUE

<i>La transposition $\alpha\gamma$. La synionie. Les conséquences de la synionie</i>	5
<i>La transposition allylique. — Migration de l'hydrogène. Migration des substituants négatifs.</i>	9
<i>Les vinylalcoylcarbinols. — Conditions d'isomérisation. Le mécanisme de l'éthérification. Déshydratation des vinylalcoylcarbinols</i>	12
<i>Quelques exemples de migration de l'halogène à l'éthérification</i>	17
<i>Fixation du brome sur les carbures érythréniqes. — Cas de l'érythrène. Cas du méthylérythrène. Cas du diméthylérythrène. Cas du tétraméthylérythrène. Cas de l'hexatriène. Conclusions</i>	19
<i>Enlèvement simultané de deux substituants des carbones 1 et 4 lorsque les carbones 2 et 3 sont doublement liés entre eux.</i>	27
<i>Le principe de transbromuration</i>	29
<i>Remarques sur les réfractions moléculaires</i>	32
<i>Conclusions</i>	33

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER. — Les vinylalcoylcarbinols.

<i>Préparation des alcools α-éthyléniques. — (L'appareil. La marche d'une opération. Traitement de la solution éthérée. Rendements)</i>	35
---	----

	Pages
<i>Conditions d'isomérisation du méthylvinylcarbinol et de ses dérivés.</i> — Déshydratation du méthylvinylcarbinol. Déshydratation de l'alcool crotylique. Isomérisation partielle du méthylvinylcarbinol en alcool crotylique. Passage à l'éther halogéné. Saponification du bromure de crotyle. Action de la potasse alcoolique sur le bromure de crotyle. Passage aux dérivés métalliques. Action de l'eau en présence d'un peu d'acide chlorhydrique sur le méthylvinylcarbinol	39
<i>L'éthérification du méthylvinylcarbinol et de l'alcool crotylique par les acides organiques.</i> — Ethérification par l'acide acétique. Ethérification par l'acide trichloracétique. (1 ^{re} expérience, 2 ^e expérience, 3 ^e expérience, 4 ^e expérience. Etude du produit de tête rencontré dans l'éthérification trichloracétique. Saponification des trichloracétines)	47
<i>Géraninol et linalol.</i> — Ethérification du géraninol (du citral). Ethérification du linalol (rosé).	54

CHAPITRE II. — Déshydratation catalytique des alcools α -éthyléniques. Obtention de carbures érythréniques.

<i>Description de l'expérience.</i> — (Préparation du catalyseur. Appareil. Marche d'une opération. Résultats généraux).	57
<i>Déshydratation catalytique de l'éthylvinylcarbinol. Le méthylérythrène.</i> — (Le mélange des carbures. Produits bouillant plus haut que l'alcool récupéré).	60
<i>Déshydratation du propylvinylcarbinol. Les hexadiènes</i>	63
<i>Déshydratation de l'éthylpropénylcarbinol. Le diméthylérythrène.</i> (Déshydratation du butylvinylcarbinol)	66
<i>Conclusions</i>	68

CHAPITRE III. — Quelques dérivés des carbures érythréniques.

<i>Les tétrabromures.</i> — Tétrabromures de méthylérythrène. Tétrabromures d'éthylérythrène. Tétrabromures de diméthylérythrène. (Corps fondant à 185°. Corps fondant à 162°, Corps fondant à 108°. Tétrabromures liquides)	70
<i>Les dibromoérythréniques.</i> — 2-3 dibromo 1-méthylérythrène. — 2-3 dibromo-1-4-diméthylérythrène	77
<i>Les diacétyléniques dérivés des carbures érythréniques.</i> —	

Méthyldiacétylène. Homologues supérieurs. Diacétyléniques bisubstitués. Le phénylméthyldiacétylène. (Propriétés physiques. Propriétés chimiques. Tétrabromures. Produits supérieurs)	80
<i>Dibromures des carbures érythréniqnes.</i> — Obtention. Dibromures de méthylérythrène. Dibromures en C ⁶ . . .	90
<i>Diacétines éthyliéniques dérivées des dibromures.</i> — Diacétines dérivées du méthylérythrène. Acétines dérivées du diméthylérythrène	96
<i>Les glycols dérivés des acétines.</i> — Méthylérythrèneglycols. Diméthylérythrèneglycols.	100
<i>Oxydes d'érythrène.</i> — Dioxydes de méthylérythrène. Dioxydes de diméthylérythrène	104
<i>Erythrites.</i> — Méthylérythrite. Diméthylérythrite. Formules stériques	108

CHAPITRE IV. — Quelques transpositions allyliques dans la série de l'érythrène et dans celle de l'hexatriène 1-3-5.

<i>Ethérification bromhydrique de l'érythrol</i>	111
<i>Ethérification du divinylglycol.</i>	114
<i>Diacétine de l'hexatrièneglycol 1-6.</i>	117
<i>Hexatrièneglycol 1-6</i>	118

CHAPITRE V. — Etude de quelques carbures érythréniqnes obtenus à l'état pur et de leurs dérivés.

<i>L'érythrène.</i> — Préparation. Semi-bromuration de l'érythrène. Desmotropie des dibromures 1-2 et 1-4. Tautomérie du dibromure 1-4 trans. Dérivés du dibromure 1-4. (Erythrèneglycol 1-4)	120
<i>Le Diisocrotyle.</i> — Préparation. Bromuration. Desmotropie des dibromures 1-2 et 1-4. Tentatives de passage à un tétrabromure. Evolution des dibromures de diisocrotyle. Quelques dérivés	133
Conclusions de la partie expérimentale	146
Table des constantes des composés nouveaux	148

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Spectres de Rayons X. Récentes acquisitions
dans le domaine de la Chimie.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 février 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

